

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

STEFFANY KATHERINE BAUDISCH

**QUANTIFICAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES E
BIOMONITORAMENTO DA MACROFAUNA BÊNTICA EM RIOS DE MANANCIAIS
DA BACIA DO ALTISSIMO IGUAÇU**

CURITIBA

2017

STEFFANY KATHERINE BAUDISCH

**QUANTIFICAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES E
BIOMONITORAMENTO DA MACROFAUNA BÊNICA EM RIOS DE MANANCIAIS
DA BACIA DO ALTISSIMO IGUAÇU**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, da Universidade Federal do Paraná.

Orientadores: Prof. Dr. Julio Cesar Rodrigues de Azevedo, Dra. Kalina Manabe Brauko.

CURITIBA

2017

-
- B339q Baudisch, Steffany Katherine
Quantificação de contaminantes emergentes e biomonitoramento da
macrofauna bêntica em rios de mananciais da bacia do altíssimo Iguaçu / Steffany
Katherine Baudisch – Curitiba, 2017.
169f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e
Ambiental, 2017.
- Orientadores: Julio Cesar Rodrigues de Azevedo; Kalina Manabe Brauko.
Bibliografia: p. 117-138.
1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 2. Abastecimento de água. I.
Universidade Federal do Paraná. II. Azevedo, Cesar Rodrigues de. III. Brauko,
Kalina Manabe. IV. Título.

CDD: 661.816




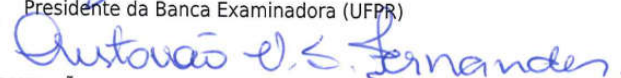
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor TECNOLOGIA
Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL
Código CAPES: 40001016021P0

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **STEFFANY KATHERINE BAUDISCH**, intitulada: **"Quantificação de contaminantes emergentes e biomonitoramento da macrofauna bética em rio de mananciais da bacia do Altíssimo Iguaçu"**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação.

Curitiba, 29 de Junho de 2017.


JULIO CESAR RODRIGUES DE AZEVEDO
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


CRISTOVÃO VICENTE SCAPULATEMPO FERNANDES
Avaliador Interno (UFPR)


KALINA MANABE BRAUKO
Coorientador - Avaliador Externo (UFSC)


MARIA CRISTINA BORBA BRAGA
Avaliador Interno (UFPR)


THOMAZ AURÉLIO PAGIORO
Avaliador Externo (UFPR)

Aos meus pequenos

Nico, Nana e Gabi

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente à minha família, que sempre foi meu porto seguro. Especialmente às duas mulheres base de tudo, minha mãe Elizabeth que sempre me incentivou a ir atrás dos meus sonhos, e minha vó Renate, que sempre será o exemplo de força e dedicação na minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Júlio César Azevedo por ter aceitado orientar esse projeto e pelo apoio ao longo desses dois anos. A Kalina Manabe Brauko, por ter aceitado novamente me orientar e por todo carinho e amizade ao longo dos anos, muito obrigada.

Ao Prof. Cristóvão V. S. Fernandes por ter me dado a oportunidade de participar do projeto INTEGRA, obrigada pelo apoio e filosofias. À equipe desse projeto que sempre esteve disposta a ajudar. Em especial a técnica do LABEAM, Luciane, que sempre esteve disponível para ensinar, ajudar e ouvir e a Pati, pela ajuda com os sedimentos.

Ao pessoal do Laboratório de Bentos do NEMAR, por terem me recebido e ajudado nas identificações da fauna e na estatística, obrigada.

Aos colegas e amigos do LEAQUA. Principalmente Fran, Jhonatas, Tais, Gabi, Mizu e Rafa que sempre estiveram dispostos a ajudar, muito obrigada a todos. À Fran e Jhonatas um agradecimento especial por toda a paciência e horas extras no laboratório, sem vocês eu não teria conseguido.

Aos meus amigos do PPGERHA, por terem feito esses dois anos de mestrado serem mais leves e divertidos. Um agradecimento especial à Ju, Tabs, Bruna, João, Lediane e Laís.

Aos professores e funcionários do PPGERHA. Ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas da UFPR (LAMIR) pelas análises granulométricas. À UFPR e UTFPR pelos recursos e instalações. E ao Conselho Nacional de Pesquisa e Tecnologia (CNPq) pela bolsa concedida.

Aos meus amigos de longe e de perto, em especial à Luciana, Pepe e Ká. Obrigada por estarem sempre por perto, me apoiarem e acreditarem em mim, mesmo quando eu não acreditei.

E a todos que de alguma forma participaram e ajudaram na conclusão dessa dissertação.

*“Desistir? Já pensei seriamente nisso,
mas nunca me levei realmente a sério.”*

Cora Coralina

RESUMO

As áreas de mananciais possuem importância estratégica na gestão de recursos hídricos, principalmente quando estão localizados em regiões de grande densidade demográfica. A presença de compostos potencialmente tóxicos nesses ambientes aquáticos destinados ao abastecimento público, como os contaminantes emergentes e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), ameaça direta ou indiretamente o funcionamento desses ecossistemas. Com o objetivo de determinar a presença dos contaminantes emergentes e dos HPAs no meio aquático e avaliar respostas da macrofauna benthica a possíveis gradientes de contaminação, foram amostrados sete pontos distribuídos em dois rios de mananciais da Região Metropolitana de Curitiba, o rio Itaqui e o rio Pequeno, e um ponto de monitoramento no Canal Extravisor, próximo uma Estação de Tratamento de Água, em três campanhas amostrais. A qualidade da água foi determinada através análises convencionais como oxigênio dissolvido, pH e nutrientes, e da caracterização da matéria orgânica na água, através de análises de carbono orgânico, espectroscopia de fluorescência e UV-Vis. Os contaminantes emergentes e os HPAs foram determinados através de análises cromatográficas, tanto na água como no sedimento. No sedimento também foram analisados os nutrientes e determinadas as concentrações de esteróis e *n*-alcanos. Com relação aos nutrientes na água, as concentrações encontradas ficaram dentro do esperado para os limites de classe dos rios estudados. Os índices de caracterização de fontes prováveis de matéria orgânica mostraram a presença de fontes mistas (naturais e antropogênicas) nos pontos amostrados. Quanto aos contaminantes emergentes na água foram detectados compostos como triclosan, fenofibrato e ibuprofeno, em concentrações até 1070 ng L⁻¹, 1602 ng L⁻¹ e 1466 ng L⁻¹, respectivamente. Os parabenos foram detectados tanto na água como no sedimento, sendo que o metilparabeno encontrado no sedimento em concentrações até 103 ng g⁻¹, quantidade encontrada em corpos d'água localizados em regiões fortemente urbanizados. Os HPAs foram encontrados nos sedimentos de todos os pontos amostrais, sendo que o dibenzo(a,h)antraceno foi encontrado em concentrações até 206,1 ng g⁻¹. Para correlacionar padrões de distribuição e abundância da fauna benthica com os diversos contaminantes encontrados foram realizadas duas análises de redundâncias (RDA). A RDA realizada com os contaminantes emergentes mostrou relações positivas entre grupos taxonômicos indicadores de estresse e alguns dos compostos, como ibuprofeno e etinilestradiol. Essa análise também revelou dois padrões ambientais distintos entre os rios, sendo que um deles apresentou um gradiente de contaminação maior que os demais rios analisados. A segunda RDA, realizada com os HPAs mostrou que a fauna respondeu de maneira negativa à presença desses compostos, sugerindo uma alteração nesses ambientes. Os resultados dessa pesquisa permitiram apresentar direcionamentos essenciais a planos de gestão de compostos emergentes em águas continentais nacionais, inexistentes até o presente.

Palavras-chave: fármacos, HPAs, bioindicadores, águas para abastecimento

ABSTRACT

The watersheds areas are strategically important in the management of water resources, especially when they are located in regions with high population density. The presence of potentially toxic compounds in these aquatic environments intended for public supply, such as emerging pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), directly or indirectly threatens the functioning of these ecosystems. In order to determine the presence of the emergent contaminants and HPAs in the aquatic environment and to evaluate responses of the benthic macrofauna to possible contamination gradients, seven points were sampled distributed in two rivers of water sources of the Metropolitan Region of Curitiba, the Itaquí River and the Pequeno River, and a monitoring point in the Canal Extravaso, near a Water Treatment Station, in three sample campaigns. Water quality was determined through conventional analyzes such as dissolved oxygen, pH and nutrients, and the characterization of organic matter in water, through organic carbon, fluorescence and UV-Vis spectroscopy analyzes. Emerging contaminants and HPAs were determined by chromatographic analysis in water and sediment. In the sediment were also analyzed the nutrients and determined the concentrations of sterols and *n*-alkanes. With respect to the nutrients in the water, the concentrations found were within the expected limits of the class of rivers studied. The characterization indexes of probable sources of organic matter showed the presence of mixed sources (natural and anthropogenic) in the points sampled. As for the emerging contaminants in the water, compounds such as triclosan, fenofibrate and ibuprofen were detected in concentrations up to 1070 ng L⁻¹, 1602 ng L⁻¹ and 1466 ng L⁻¹, respectively. Parabens were detected in water and sediment, with methylparaben found in the sediment at concentrations up to 103 ng g⁻¹, a quantity found in water bodies located in heavily urbanized regions. The PAHs were found in sediments at all sample points, and dibenzo(a,h)anthracene was found in concentrations up to 206.1 ng g⁻¹. In order to correlate patterns of distribution and abundance of benthic fauna with the various contaminants found, two redundancy analyzes (RDA) were performed. The RDA performed with the emerging contaminants showed positive relationships between taxonomic groups that indicate stress and some of the compounds, such as ibuprofen and ethinylestradiol. This analysis also revealed two distinct environmental patterns among the rivers, one of which presented a greater contamination gradient than the other rivers analyzed. The second RDA, performed with PAHs showed that the fauna responded negatively to the presence of these compounds, suggesting a change in these environments. The results of this research allowed presenting essential directions to management plans of emerging compounds in national continental waters, nonexistent to the present.

Keywords: pharmaceuticals, PAHs, bioindicators, water sources

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – ESQUEMA DE INTERAÇÃO DOS FATORES NECESSÁRIOS PARA O MONITORAMENTO DE MANANCIAS	23
FIGURA 2.1 – MAPA DOS PONTOS AMOSTRAIS NOS RIOS PEQUENO (PQ1, PQ2), ITAQUI (IT1, IT2, IT3, IT4) E CANAL EXTRAVASOR (CE).....	32
FIGURA 2.2 – CONCENTRAÇÃO DE OD NOS PONTOS AMOSTRAIS NAS TRÊS COLETAS COM OS LIMITES DE CONCENTRAÇÃO PARA CADA CLASSE DE RIO	37
FIGURA 2.3 – VALORES DE PH NOS PONTOS AMOSTRAIS NAS TRÊS COLETAS.....	37
FIGURA 2.4 – CONCENTRAÇÃO DE N-AMONÍACAL E NITRATO NOS PONTOS AMOSTRAIS NAS TRÊS COLETAS COM AS RÉPLICAS DE CADA AMOSTRAGEM	38
FIGURA 2.5 – CONCENTRAÇÃO DE ORTOFOSFATO NOS PONTOS AMOSTRAIS NAS TRÊS COLETAS COM AS RÉPLICAS DE CADA AMOSTRAGEM, E VALORES MÁXIMOS DE CONCENTRAÇÃO PARA FÓSFORO TOTAL DE CADA CLASSE.....	40
FIGURA 2.6 – PRECIPITAÇÃO QUINZENAL NAS PROXIMIDADES DE SÃO JOSÉ DOS PINHAIS NO PERÍODO DE 01/01/2009 A 28/09/2016.	40
FIGURA 2.7 - CONCENTRAÇÃO DE COD NOS PONTOS AMOSTRAIS NAS TRÊS COLETAS.....	41
FIGURA 2.8 – MÉDIA DAS INTENSIDADES DE FLUORESCÊNCIA NOS PONTOS AMOSTRAIS..	42
FIGURA 2.9 – MATRIZES DE EXITAÇÃO E EMISSÃO DO PONTO PQ1 NAS TRÊS COLETAS.....	44
FIGURA 2.10 – MATRIZES DE EXITAÇÃO E EMISSÃO DO PONTO IT3 NAS TRÊS COLETAS.....	44
FIGURA 2.11 – CONCENTRAÇÃO DA CAFEÍNA NOS PONTOS AMOSTRAIS NAS TRÊS CAMPANHAS	45
FIGURA 3.1 – MAPA DOS PONTOS AMOSTRAIS NOS RIOS PEQUENO (PQ1, PQ2), ITAQUI (IT1, IT2, IT3, IT4) E CANAL EXTRAVASOR (CE).....	55
FIGURA 4.1 – MAPA DOS PONTOS AMOSTRAIS NOS RIOS PEQUENO (PQ1, PQ2), ITAQUI (IT1, IT2, IT3, IT4) E CANAL EXTRAVASOR (CE).....	75
FIGURA 4.2 – CONCENTRAÇÕES DE TRICLOSAN EM ÁGUAS SUPERFICIAIS NAS TRÊS COLETAS.....	84
FIGURA 4.3 – CONCENTRAÇÕES METIL-, PROPIL- E BUTILPARABENOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS NAS TRÊS COLETAS	85

FIGURA 4.4 – CONCENTRAÇÕES METILPARABENO NO SEDIMENTO NAS TRÊS COLETAS.....	86
FIGURA 4.5 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS E VALORES DE MÁXIMOS E MÍNIMOS DE ESTERÓIS NO SEDIMENTO.....	87
FIGURA 4.6 – TRILOT DA ANÁLISE DE REDUNDÂNCIA (RDA) MOSTRANDO A RELAÇÃO ENTRE VARIÁVEIS QUÍMICAS (SETAS PRETAS), GRUPOS DOMINANTES DA FAUNA (EM AZUL) E OS PONTOS AMOSTRAIS (CÍRCULOS).....	90
FIGURA 5.1 – ESTRUTURA QUÍMICA DOS HPAS ESTUDADOS.....	96
FIGURA 5.2 – MAPA DOS PONTOS AMOSTRAIS NOS RIOS PEQUENO (PQ1, PQ2), ITAQUI (IT1, IT2, IT3, IT4) E CANAL EXTRAVASOR (CE).....	100
FIGURA 5.3 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS COM OS VALORES DE MÁXIMOS E DE MÍNIMOS DOS HPAS NO SEDIMENTO.....	106
FIGURA 5.4 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS, COM VALORES MÁXIMOS E MÍNIMOS DOS <i>n</i> -ALCANOS DE BAIXO PESO MOLECULAR NO SEDIMENTO..	108
FIGURA 5.5 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS COM VALORES MÁXIMOS E MÍNIMOS DOS <i>n</i> -ALCANOS DE ALTO PESO MOLECULAR NO SEDIMENTO....	108
FIGURA 5.6 – PLOTS DA ANÁLISE DE REDUNDÂNCIA (RDA) COM AS RELAÇÕES ENTRE VARIÁVEIS QUÍMICAS (A), GRUPOS DOMINANTES DA FAUNA (B) E OS PONTOS AMOSTRAIS.....	110

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – METODOLOGIAS UTILIZADAS PARA ANÁLISE DE NUTRIENTES NA ÁGUA	34
TABELA 2.2 – MÉDIA E DESVIO PADRÃO DOS INDICES DE MATÉRIA ORGÂNICA NAS TRÊS COLETAS E SUAS PROVÁVEIS FONTES.	42
TABELA 3.1 – METODOLOGIAS UTILIZADAS PARA ANÁLISE DE NUTRIENTES NA ÁGUA	56
TABELA 3.2 – LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES EM MATRIZ AQUOSA	60
TABELA 3.3 – MÉDIA E DESVIO PADRÃO ENTRE AS COLETAS DAS CONCENTRAÇÕES DE NUTRIENTES EM ÁGUAS SUPERFICIAIS EM mg L ⁻¹	62
TABELA 3.4 – LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES NO SEDIMENTO.....	63
TABELA 3.5 – VARIAÇÃO MÉDIA E DESVIO PADRÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE NITROGÊNIO TOTAL (NT), FÓSFORO TOTAL (PT) E DAS CARACTERÍSTICAS GRANULOMÉTRICAS.....	65
TABELA 4.1 – METODOLOGIAS PARA A DETERMINAÇÃO DE NUTRIENTES NA ÁGUA	76
TABELA 4.2 – ABUNDÂNCIA TOTAL DOS TAXÓNS ENCONTRADOS NAS 3 COLETAS EM TODOS OS PONTOS	82
TABELA 4.3 – ABUNDÂNCIA TOTAL DOS TAXÓNS ENCONTRADOS NAS 3 COLETAS EM TODOS OS PONTOS (CONTINUAÇÃO).....	83
TABELA 4.4 – RAZÕES DE ESTERÓIS PARA DETERMINAÇÃO DE POLUIÇÃO FECAL E DETERMINAÇÃO DE FONTES DE ESTERÓIS	87
TABELA 4.5 – MÉDIA E DESVIO PADRÃO ENTRE AS COLETAS DAS CONCENTRAÇÕES DE NUTRIENTES EM ÁGUAS SUPERFICIAIS	88
TABELA 4.6 – VARIAÇÃO MÉDIA E DESVIO PADRÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE NITROGÊNIO TOTAL (NT), FÓSFORO TOTAL (PT) E DAS CARACTERÍSTICAS GRANULOMÉTRICAS.....	88
TABELA 5.1 – RAZÕES DE HPAS, VALORES E SUAS POSSÍVEIS FONTES.....	97
TABELA 5.2 – RAZÕES DE <i>n</i> -ALCANOS, VALORES E SUAS POSSÍVEIS FONTES	98
TABELA 5.3 – ABUNDÂNCIA TOTAL DOS TAXÓNS PERTENCENTES AOS GRANDE GRUPOS DOMINANTES ENCONTRADOS NAS 3 COLETAS EM TODOS OS PONTOS.....	105
TABELA 5.4 – VARIAÇÃO MÉDIA E DESVIO PADRÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE NITROGÊNIO TOTAL (NT), FÓSFORO TOTAL (PT) E DAS CARACTERÍSTICAS GRANULOMÉTRICAS.....	106

TABELA 5.5 – MÉDIA E DESVIO PADRÃO DAS RAZÕES DE HPAS PARA A DETERMINAÇÃO DE SUAS POSSÍVEIS FONTES.	107
--	-----

TABELA 5.6– RAZÕES DE <i>n</i> -ALCANOS PARA A DETERMINAÇÃO DE SUAS POSSÍVEIS FONTES.....	109
---	-----

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

AAS	– Ácido Acetilsalicílico
ACE	– Acenofeno
AFT	– Acenofileno
ANT	– Antraceno
ANISA	– Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APA	– Áreas de Proteção Ambiental
APP	– Áreas de Preservação Permanente
APRM	– Áreas de Proteção e Recuperação dos Mananciais
AS	– Ácido Salicílico
BaA	– Benzo(a)antraceno
BaP	– Benzo(a)pireno
BbF	– Benzo(b)fluoranteno
BghiP	– Benzo(g,h,i)pirileno
BkF	– Benzo(k)fluoranteno
BSTFA	– N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoacetmina
BUTP	– Butilparabeno
CAF	– Cafeína
Camyia	– <i>Caladomyia</i>
CE	– Canal Extravasor
CET	– Cetoprofeno
CG-MSMS	– Cromatógrafo a Gás acoplado à espectrometria de massas
Chiro	– <i>Chironomus</i>
CL0	– Concentração Letal de 50% dos Indivíduos
COALIAR	– Comitê das Bacias do Alto Iguaçu e Afluentes do Alto Ribeira
COD	– Carbono Orgânico Dissolvido
COLA	– Colestanona
COLE	– Colesterol
COP	– Coprostanol
COT	– Carbono Orgânico Total
COMEC	– Coordenação da Região Metropolitana de Curitiba
CONAMA	– Conselho Nacional do Meio Ambiente
CNRH	– Conselho Nacional de Recursos Hídricos

CRI	– Criseno
DahA	– Dibenzo(a,h)antraceno
DIC	– Diclofenaco
E1	– Estrona
E2	– Estradiol
ECOP	– Epicoprostanol
EDC	– Desreguladores Endócrinos
EE2	– Etinilestradiol
EE2_S	– Etinilestradiol no Sedimento
EEA	– European Environmental Agency
ESTI	– Estigmasterol
ETA	– Estações de Tratamento de Água
ETE	– Estações de Tratamento de Esgoto
ETP	– Etilparabeno
FDA	– Food and Drug Administration
FEN	– Fenantreno
FLN	– Fluoreno
FLT	– Fluoranteno
FNT	– Fenofibrato
Hlb_sp	– <i>Helobdella</i> ssp.
HMW	– High Molecular Weight
HPA	– Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	– High Performance Liquid Chromatography
HSF	– Hormônios Sexuais Femininos
IBU	– Ibuprofeno
IF	– Intensidade de Fluorescência
Incd	– Indeno(1,2,3-cd)pireno
IPC	– Índice Preferencial de Carbono
IT	– Rio Itaquí
K _{ow}	– Coeficiente de Partição Octanol-Água
LA	– Limite de Detecção
LMW	– Low Molecular Weight
LQ	– Limite de Quantificação

MEE	– Matrizes de Fluorescência de Excitação-Emissão
METP	– Metilparabeno
METP_S	– Metilparabeno no Sedimento
MO	– Matéria Orgânica
MON	– Matéria Orgânica Natural
MOR	– Matéria Orgânica Refratária
MORA	– Matéria Orgânica Refratária Aquagênica
MORP	– Matéria Orgânica Refratária Pedogênica
N-amoniacal	– Nitrogênio Amoniacal Total
NFT	– Naftaleno
NH4	– Nitrogênio Amoniacal
NO2	– Nitrito
NO3	– Nitrato
NPX	– Naproxeno
NT	– Nitrogênio Total
OD	– Oxigênio Dissolvido
ONU	– Organização das Nações Unidas
PARA	– Paracetamol
pH	– Potencial Hidrogeniônico
PHP	– Produtos de Higiene Pessoais
PNRH	– Plano Nacional de Recursos Hídricos
PO4	– Ortofosfato
Poly	– <i>Polypedillum</i>
POP	– Poluentes Orgânicos Persistentes
PQ	– Rio Pequeno
PRN	– Pireno
PROP	– Propilparabeno
PT	– Fósforo Total
RDA	– Análise de Redundância
RMC	– Região Metropolitana de Curitiba
SIGPROM	– Sistema Integrado de Gestão e Proteção aos Mananciais
SIMEPAR	– Sistema Meteorológico do Paraná
SIT	– Sitoesterol

SUVA	– Specific Ultraviolet and Visible Absorbance
TRC	– Triclosan
Tub_sp	– Tubificinae
USEPA	– United States Environmental Protection Agency
UTP	– Unidades Territoriais de Planejamento
UV-Vis	– Ultravioleta Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	INTRODUÇÃO GERAL	18
1.2	JUSTIFICATIVA	23
1.3	ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	24
1.4	OBJETIVOS	24
1.4.1	<i>Objetivos Específicos</i>	<i>24</i>
CAPÍTULO 2: MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA EM ÁREAS DE MANANCIAIS DA RMC, USANDO A CAFEÍNA E A CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGANICA COMO INDICADORES DE CONTAMINAÇÃO		25
RESUMO.....		25
ABSTRACT		25
2.1	INTRODUÇÃO	25
2.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
2.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	46
CAPITULO 3: AVALIAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM RIOS DESTINADOS AO ABASTECIMENTO PÚBLICO NO ENTORNO DE CURITIBA, PR		47
RESUMO.....		47
ABSTRACT		47
3.1	INTRODUÇÃO	47
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
3.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	65
CAPITULO 4: AVALIAÇÃO DA QUALIDADE AMBIENTAL DOS MANANCIAIS COM O USO DE INDICADORES DA ÁGUA E DA MACROFAUNA BÊNTICA		67

RESUMO.....	67
ABSTRACT	67
4.1 INTRODUÇÃO	68
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	74
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	91
CAPITULO 5: AVALIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E N-ALCANOS EM ÁREAS DE MANANCIAIS E RELAÇÕES COM A MACROFAUNA BÊNTICA.....	93
RESUMO.....	93
ABSTRACT	93
5.1 INTRODUÇÃO	94
5.2 METODOLOGIA.....	99
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	103
5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	111
6 CONCLUSÃO	113
7 REFERÊNCIAS.....	117
ANEXOS	139

1 INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

A água é um recurso natural fundamental para a manutenção da vida, participando de ciclos ecológicos e biogeoquímicos com diversos usos, como abastecimento doméstico, industrial, irrigação e recreação. Embora pareça um recurso abundante, a quantidade disponível de água doce em estado líquido soma menos de 1% de toda água presente no planeta. Além disso, a disponibilidade hídrica de água doce não garante uma fonte segura de abastecimento, sendo a qualidade e disponibilidade desse recurso importantes componentes da economia regional e continental (FILHO; BONDAROVSKY, 2000; TUNDISI, 2003; GLEICK; CHRISTIAN-SMITH, 2014).

A degradação dos corpos hídricos está relacionada com o aumento populacional e com a ocupação desordenada do território. Aliados a esses fatores tem-se a fabricação de diferentes produtos em larga escala, o ineficiente tratamento e coleta de efluentes domésticos e industriais, a geração de resíduos em excesso e sua deposição inadequada, gerando impactos na qualidade desses recursos e no equilíbrio do ecossistema (TAYLOR, 2014; CARVALHO et al., 2015).

As cargas poluidoras são aportadas aos corpos aquáticos não somente pelas fontes pontuais, como o despejo de esgoto, tratado ou não, como também pelas fontes difusas, como escoamento das águas de chuva. O escoamento superficial carrega substâncias orgânicas e inorgânicas para os mananciais, materiais esses oriundos da abrasão e do desgaste das vias públicas pelo tráfego veicular, lixo acumulado nas ruas e calçadas, resíduos orgânicos, atividades de construção, resíduos de combustível, óleos e graxas automotivos, entre outros (BOLLMANN; EDWIGES, 2008; PELLIZZARO et al, 2008). A degradação dos corpos hídricos pode levar a escassez de água de qualidade para o consumo, acarretando uma série de problemas sócio-econômicos.

Devido à importância dos recursos hídricos, em 2003, a Organização das Nações Unidas (ONU) criou a “ONU Água”, um mecanismo intergerencial que visa coordenar ações para atingir metas relacionadas ao acesso e à qualidade da água (ONU, 2017). Além disso, diversas entidades internacionais como a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) e a *European Environmental Agency*

(EEA) estão desenvolvendo pesquisas relacionadas à qualidade, preservação e tratamento dos recursos hídricos, sendo responsáveis pela determinação de diretrizes para a conservação desses recursos em suas regiões de atuação.

No Brasil, a Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei Federal nº 9.433/97) estabelece como um de seus objetivos “assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos”. Para atingir os objetivos desta lei, em 2006, foi aprovado, pelo Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), o Plano Nacional de Recursos Hídricos (PNRH). O PNRH determina que a gestão dos recursos hídricos deve ser descentralizada e participativa. Para isso o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu critérios para o monitoramento e manutenção dos recursos hídricos. As principais normativas são a Resolução CONAMA nº 357/05, que “dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências” e a Resolução CONAMA nº 397/08, que altera o art. 34 da Resolução CONAMA nº 357/2005.

De modo geral, a legislação brasileira prevê a determinação da qualidade ambiental baseada somente na identificação e quantificação de poluentes específicos em pontos amostrais determinados, por meio de análises físicas, químicas e biológicas. Entretanto, o efeito desses compostos nas comunidades aquáticas envolvidas, bem como a capacidade que os organismos vivos têm de atuar ativamente na manutenção do equilíbrio geral do ecossistema impactado normalmente não é considerado (BOLLMANN; EDWIGES, 2008).

A avaliação da comunidade aquática pode mostrar efeitos sinérgicos dos poluentes, assim como a habilidade adaptativa dos organismos presentes e a resiliência da comunidade às perturbações externas (pontuais ou difusas), permitindo avaliar com maior abrangência a verdadeira significância ecológica das alterações da qualidade da água e das funções ecossistêmicas (BOLLMANN; EDWIGES, 2008). Nesse contexto, a macrofauna bêntica mostra-se um indicador robusto, principalmente por habitar os fundos dos corpos d'água, possuir baixa mobilidade e alta diversidade taxonômica com diferentes sensibilidades a perturbações. Esses organismos também desempenham um papel essencial na aeração do sedimento, nos fluxos de nutrientes e na transformação da matéria orgânica no sedimento superficial, liberando assim nutrientes para a coluna d'água,

estando em contato direto e contínuo com os poluentes (REZENDE; GONÇALVES JR; PETRUCIO, 2010).

Entre os compostos que podem ter efeitos sinérgicos, estão os denominados contaminantes emergentes. Apesar de não possuir uma definição clara, eles se referem a qualquer composto químico, sintético ou natural, recente ou não no meio, que devido ao avanço da tecnologia analítica estão sendo detectados, e apresentam potenciais riscos aos ecossistemas e à saúde humana, sendo que pequenas quantidades desses contaminantes podem afetar de maneira irreversível os organismos aquáticos (FARRÉ et al., 2008; KUSTER et al., 2008; MONS et al., 2013). Além disso, essas substâncias não possuem políticas de controle de poluição baseadas em critérios toxicológicos e ambientais por parte dos órgãos ambientais, e são despejados no meio sem tratamento adequado.

Entre os contaminantes emergentes podemos citar poluentes orgânicos persistentes (POPs), como os éteres difenil-polibromados e os ácidos orgânicos perfluorados; os fármacos e produtos de higiene pessoal (PHPs), que incluem antidepressivos, bactericidas, analgésicos, entre outros; os medicamentos de uso veterinário; os desreguladores endócrinos (EDCs), que são substâncias capazes de alterar as funções hormonais normais e a síntese de esteróides em organismos aquáticos, como os hormônios sintéticos; e as nanopartículas, como nanotubos de carbono ou nanopartículas de dióxido de titânio, das quais pouco se sabe sobre seu destino ou seus efeitos ambientais (SUMPTER; JOHNSON, 2005; BOTTONI; CAROLI; CARACCILO, 2010; SAUVÉ; DESROSIERS, 2014).

Outra classe de contaminantes mais conhecida são os hidrocarbonetos, como os hidrocarbonetos alifáticos. Esses compostos constituem os principais componentes dos produtos do petróleo, no entanto sua presença no ambiente aquático pode ser atribuída tanto a fontes biogênicas quanto fontes antrópicas. Os *n*-alcanos, uma classe de hidrocarbonetos alifáticos saturados de cadeia aberta não ramificada, têm sido muito utilizados para diferenciar fontes biogênicas e petrogênicas, sendo importante na identificação das fontes poluidoras (WAKEHAM, 1996; YAMADA, 2006). Já os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), grupo de compostos orgânicos lipofílicos formados por dois ou mais anéis aromáticos condensados ou fundidos, são conhecidos por serem persistentes no ambiente e precursores de ações mutagênicas em sistemas biológicos. Estudos mostraram que os HPAs de baixo peso molecular (dois e três anéis aromáticos) possuem uma

toxicidade aguda significativa, enquanto os HPAs de quatro a seis anéis aromáticos apresentam potencialidades carcinogênicas, mutagênicas e teratogênicas. Devido essa alta toxicidade agências internacionais de proteção ambiental incluíram esses compostos em uma lista de substâncias de interesse prioritário (WITT, 1995; MEIRE; AZEREDO; TORRES, 2007; SARRIA-VILLA et al., 2016; SANTOS et al., 2017).

Uma das principais preocupações referentes à contaminação dos corpos hídricos está relacionada às áreas de mananciais. O PNRH definiu diretrizes de atuação específicas para essas áreas, uma vez que a sua preservação e recuperação garantem o abastecimento e a qualidade da água coletada. As chamadas Áreas de Proteção e Recuperação dos Mananciais (APRM) são protegidas pela Lei Federal nº 11.428/06, que veta o corte ou supressão de vegetação que exerça a função de proteção de mananciais. Além disso, o Código Florestal brasileiro caracteriza as áreas ao redor dos corpos hídricos como Áreas de Preservação Permanente (APP), sendo que qualquer intervenção nessas áreas necessita de prévia autorização ou pode ser considerado crime ambiental (BRASIL, 1989; BRASIL 1998).

No Paraná, a Região Metropolitana de Curitiba (RMC) abriga importantes mananciais, apresentando uma considerável disponibilidade e abundância de recursos hídricos. No entanto, devido à intensa dinâmica de urbanização na região o suprimento de água tem apresentado comprometimento (MENDONÇA, 2002; BEM; HIGUTI; AZEVEDO, 2015). Com o intuito de proteger essas áreas o Governo do Estado do Paraná, em 1989, promulgou a Lei Estadual n.º 8935, chamada de Lei dos Mananciais e, em 1998, através da Coordenação da Região Metropolitana de Curitiba (COMEC), a Lei Estadual nº 12.248 conhecida como Lei de Proteção aos Mananciais da RMC.

A Lei Estadual nº 12.248/98 criou o Sistema Integrado de Gestão e Proteção aos Mananciais da RMC (SIGPROM-RMC) que é responsável por “assegurar as condições necessárias essenciais à recuperação e preservação dos mananciais para o abastecimento público; integrar as ações dos diferentes órgãos e esferas do poder público estadual e municipal e as iniciativas de agentes privados; compatibilizar ações de proteção ao meio ambiente e de preservação de mananciais de abastecimento público com a política de uso e ocupação do solo e com o desenvolvimento sócio-econômico, sem prejuízo dos demais usos múltiplos; empreender ações de planejamento e gestão das bacias hidrográficas de

mananciais segundo preceitos de descentralização e participação do Poder Público, dos usuários e das comunidades; propiciar a aplicação de instrumentos de gestão de recursos hídricos, preconizados pela Lei Federal nº 9.433/97, no âmbito dos mananciais da RMC”.

Além disso, essa lei instituiu políticas de uso e ocupação do solo das áreas de mananciais, delimitando Unidades Territoriais de Planejamento (UTPs), que se referem a espaços territoriais que sofrem pressão por ocupação e estão situados em áreas urbanas de interesse de proteção de mananciais, e Áreas de Proteção Ambiental (APAs), que se referem a áreas de preservação que permitem o uso sustentável dos recursos naturais. A delimitação das Áreas de Interesse de Mananciais de Abastecimento Público para a Região Metropolitana de Curitiba se deu a partir do Decreto Estadual n.º 6194/2012, revogado pelo Decreto Estadual nº 4435/2016. De acordo com os decretos o rio Itaqui está inserido em uma UTP, enquanto o rio Pequeno em uma APA, sendo áreas prioritárias de conservação.

Sendo essas duas áreas próximas e fundamentais para o abastecimento da cidade de Curitiba e da RMC, o monitoramento da qualidade da água desses corpos hídricos deve ser realizado periodicamente. Esse monitoramento deve contemplar não somente os parâmetros incluídos nas leis de enquadramento, mas também, novos compostos, como os contaminantes emergentes, que possuem potencial risco para a saúde humana. Além de quantificar esses compostos, os efeitos na fauna devem ser considerados, a fim de se estabelecer como esses compostos afetam o ecossistema. Para isso se faz necessária não somente a análise na água como também no sedimento (FIGURA 1.1). No intuito de verificar a qualidade dos mananciais estudados foram realizadas análises químicas dos parâmetros de qualidade clássicos e de alguns contaminantes emergentes, assim como o uso da macrofauna bêntica como bioindicadora da qualidade ambiental.

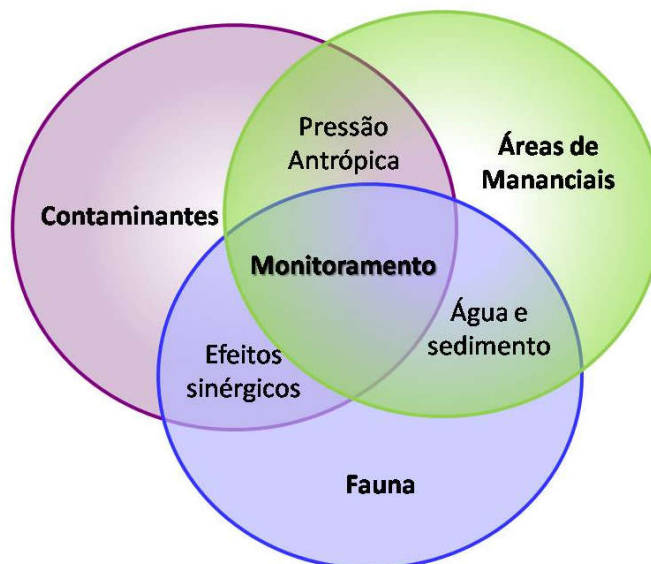


FIGURA 1.1 – ESQUEMA DE INTERAÇÃO DOS FATORES NECESSÁRIOS PARA O MONITORAMENTO DE MANANCIAIS

1.2 JUSTIFICATIVA

A preservação de áreas de mananciais, principalmente perto de grandes centros urbanos, é fundamental para manter a qualidade da água utilizada no abastecimento urbano. Os rios Itaqui e Pequeno são mananciais da RMC fundamentais para o abastecimento da cidade de Curitiba. No entanto, nas últimas décadas houve um aumento significativo de construções ao redor do rio Itaqui e Pequeno, assim como a instalação de industriais na região.

Essa pressão antrópica pode afetar a qualidade dos corpos hídricos, não somente alterando a concentração de nutrientes no meio, como também com a contaminação desse recurso por compostos tóxicos, como os contaminantes emergentes. Esses compostos podem afetar diretamente a fauna, principalmente organismos como a macrofauna bêntica. A fauna pode mostrar efeitos sinérgicos dos poluentes, o que não pode ser avaliado apenas determinando as concentrações do mesmo no meio.

A falta de informação sobre a presença desses compostos no meio pode levar a uma contaminação na água que chega às residências. No intuito de verificar a qualidade dos mananciais estudados foram realizadas análises químicas dos parâmetros de qualidade clássicos e de alguns contaminantes emergentes, assim como o uso da macrofauna bêntica como bioindicadora da qualidade ambiental.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Devido à grande quantidade de dados ambientais e a complexidade das relações das variáveis biológicas e químicas, optou-se por dividir o documento em diferentes seções. Assim esse documento foi organizado em seis capítulos, sendo que no primeiro capítulo foi dada uma introdução sobre os assuntos abordados na dissertação, assim como os objetivos da mesma. Os capítulos dois, três, quatro e cinco foram organizados em forma de artigos expandidos contando cada um com uma introdução, descrição da metodologia utilizada, resultados e considerações finais. O segundo capítulo se refere à presença de nutrientes e a qualidade da matéria orgânica encontrada nos rios estudados. O terceiro trata das concentrações de contaminantes emergentes nos rios estudados, tanto na matriz aquosa como no sedimento. O quarto capítulo se refere à utilização da fauna como indicadora de poluição e sua relação com os contaminantes emergentes. O quinto capítulo trata da relação da fauna com os HPAs no sedimento. E no sexto capítulo se encontram as conclusões, assim como perspectivas de trabalhos futuros. Os artigos não foram submetidos à publicação até data de defesa dessa dissertação.

1.4 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo avaliar os impactos antrópicos sobre rios de mananciais de abastecimento público da Bacia do Altíssimo Iguaçu sob a influência de contaminantes emergentes, além de avaliar respostas da macrofauna bêntica a eventuais variações no grau de contaminação.

1.4.1 *Objetivos Específicos*

- a. Determinar a concentração dos hormônios sexuais femininos (estradiol, etinilestradiol e estrona), fármacos (antiinflamatórios, fibratos e agentes bacterianos) na água e sedimento;
- b. Avaliar as correlações entre parâmetros físicos e químicos, como nitrogênio, fósforo, condutividade, turbidez, pH e carbono orgânico dissolvido (COD) com os contaminantes emergentes;
- c. Empregar a cafeína como traçador antrópico;
- d. Determinar a concentração de HPAs, alcanos e esteróis no sedimento;
- e. Identificar organismos bênticos indicadores da qualidade da água, como forma de avaliar a influência local dos contaminantes sobre a estrutura das comunidades e sua função ecossistêmica.

CAPÍTULO 2: MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA EM ÁREAS DE MANANCIAIS DA RMC, USANDO A CAFEÍNA E A CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA COMO INDICADORES DE CONTAMINAÇÃO

RESUMO

As áreas de mananciais possuem importância estratégica na gestão de recursos hídricos, principalmente quando estão localizados em regiões de grande densidade demográfica, como a região metropolitana de Curitiba. Para esse estudo foram escolhidos dois rios de mananciais da região, o rio Itaquí e o rio Pequeno e um ponto de monitoramento no Canal Extravaso. Para determinar a qualidade da água foram realizadas análises convencionais como oxigênio dissolvido, pH e nutrientes, além de análises de carbono orgânico, espectroscopia de fluorescência e UV-Vis e quantificação de cafeína. Foram detectadas concentrações de cafeína de até 1684,7 ng L⁻¹, indicando a presença de esgotos domésticos na região. Os nutrientes tiveram concentrações dentro do esperado para os limites de classe dos rios estudados. Os índices de caracterização de fontes prováveis de matéria orgânica mostraram a presença de fontes mistas (naturais e antropogênicas) nos pontos amostrados.

Palavras-chave: cafeína, matéria orgânica, mananciais, qualidade da água

ABSTRACT

The watershed areas are strategically important in the management of water resources, especially when they are located in regions with high population density, such as the metropolitan region of Curitiba. For this study were chosen two rivers of watersheds of the region, the Itaquí River and the Pequeno River and a monitoring point in the Canal Extravaso. To determine the water quality, conventional analyzes such as dissolved oxygen, pH and nutrients, as well as organic carbon analysis, fluorescence and UV-Vis spectroscopy and caffeine quantification were performed. Caffeine concentrations up to 1684.7 ng L⁻¹ were detected, indicating the presence of domestic sewage in the region. The nutrients had concentrations within the expected limits of the class of rivers studied. The indices of characterization of probable sources of organic matter showed the presence of mixed sources (natural and anthropogenic) in the sampled sites.

Keywords: caffeine, organic matter, watershed, water quality

2.1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso fundamental para manutenção da vida no planeta, sendo usada para o abastecimento doméstico e industrial, irrigação, recreação, entre outros. O aumento populacional, a ocupação desordenada e a fabricação de diferentes produtos em larga escala, aliados à geração de resíduos em excesso, ao ineficiente tratamento e coleta de efluentes domésticos, e sua deposição inadequada causam grande impacto na qualidade da água e no equilíbrio dos ecossistemas.

As propriedades dos ambientes aquáticos variam fortemente em função de diversas forçantes, que podem ou não interagir entre si. Entre as variáveis limnológicas que são diretamente influenciadas pela atividade antrópica na bacia de drenagem, destacam-se as oscilações nas concentrações de fósforo, nitrogênio, oxigênio dissolvido e o pH. A matéria orgânica também tem sido um parâmetro muito utilizado para o monitoramento ambiental de ecossistemas aquáticos, por ser um indicador de possível origem no próprio ambiente (autóctone) ou de fontes externas ao mesmo (alóctones) (MAROTTA; SANTOS; ENRICH-PRAST, 2008). Recentemente, a cafeína também tem sido usada como traçadora de *inputs* antrópicos. Esse composto é usado em larga escala e não possui outra fonte significativa além do consumo humano, chegando aos corpos hídricos principalmente pelo despejo constante de efluentes urbanos (GARDINALI; ZHAO, 2002; BUERGE et al., 2003; PEELER; OPSAHL; CHANTON., 2006; CANTWELL et al., 2016).

A presença de indicadores de poluição na água é preocupante, principalmente em áreas de mananciais. Essas áreas consideradas estratégicas para o abastecimento devem ser protegidas e monitoradas a fim de manter a qualidade do recurso hídrico. Entre os rios que abastecem a Região Metropolitana de Curitiba (RMC) estão os rios Itaqui e Pequeno (PARANÁ, 2012). O rio Itaqui foi classificado, pela Resolução COALIAR nº 04/13, como classe 3 em toda sua extensão, enquanto o rio Pequeno como classe 1 da sua nascente até a captação industrial da Renault, e após, como classe 2 até sua foz. A classe de qualidade 1, diz respeito a corpo hídricos que podem ser usados para o consumo humano após tratamento simplificado. Já rios enquadrados como classe 2 a água para consumo deve passar por tratamento convencional, enquanto que na classe 3 há a necessidade de tratamento avançado.

Parâmetros de qualidade da água

O oxigênio dissolvido (OD) e o potencial hidrogeniônico (pH) são parâmetros amplamente conhecidos e que devem ser monitorados continuamente, uma vez que tendem a mudar rapidamente no meio e ter efeitos diretos sobre o ecossistema (FOWLER et al., 1994). O OD é um dos gases mais importantes para o metabolismo aquático, podendo afetar a solubilidade de muitos nutrientes inorgânicos como, por exemplo, a influência da depleção de OD na água sobre a redução microbiana de

nitrato em amônia e de sulfato em sulfeto, que são tóxicos em elevadas concentrações. A entrada desse gás no meio aquático se dá de diversas formas como pela difusão da atmosfera para a superfície aquática, da fotossíntese, e da distribuição hidromecânica de oxigênio, e é contrabalançada pelo metabolismo de consumo pela biota e por reações químicas não bióticas (WETZEL, 2001; WHO, 2006; ESTEVES, 2011).

O pH, por sua vez, pode influenciar e ser influenciado por diversas reações químicas, sendo um importante indicador de mudanças nos ecossistemas aquáticos. Seus valores podem ser afetados pela entrada de efluentes no meio, por substâncias húmicas e pelo desequilíbrio da relação dióxido de carbono/bicarbonato, também podendo determinar a solubilidade e a disponibilidade biológica de nutrientes e metais pesados. Em corpos d'água continentais o pH varia de 6 a 8,5, sendo que a Resolução CONAMA nº 357/05 determina os valores de nitrogênio amoniacal total para as classificações dos corpos hídricos de acordo com o pH (ESTEVES, 2011; KALE, 2016).

Quanto aos nutrientes como indicadores de qualidade da água, o nitrogênio, essencial para o metabolismo dos ecossistemas, é considerado um macronutriente limitante no ambiente. As principais formas biodisponíveis são o nitrato (NO_3^-) e as formas de nitrogênio amoniacal (N-amoniacal), que compreendem os íons amônio (NH_4^+), a amônia (NH_3) e, em menor quantidade, hidroxilamina (NH_2OH) (WETZEL, 2001; ESTEVES, 2011). A ocorrência de N-amoniacal, nitrito e nitrato na coluna d'água e no sedimento está diretamente ligada aos processos de produção e decomposição de matéria orgânica, sendo que essas formas de nitrogênio se distribuem na água em função da estratificação térmica e da dinâmica de gases, principalmente do oxigênio (CAMARGO; ALONSO, 2006; ESTEVES, 2011). Os íons amônio e nitrito podem ser tóxicos em altas concentrações, gerando impactos, por exemplo, em comunidades de peixes e invertebrados bênticos (SILVA; JARDIM, 2006). A presença desses compostos na coluna d'água geralmente está associada à entrada recente de efluentes, uma vez que essas formas de nitrogênio ocorrem naturalmente apenas em regiões anaeróbias (WETZEL, 2001; ESTEVES, 2011).

O fósforo, assim como o nitrogênio, é um macronutriente limitante no ambiente e ocorre na forma de fosfato nos ambientes aquáticos (ortofosfato, fosfatos condensados e fosfatos organicamente ligados) (APHA, 2005). O ortofosfato e o fósforo total (PT) são as formas de fósforo ecologicamente relevantes, o primeiro por

ser a principal forma de fosfato assimilada pelos seres vivos e a segunda por ser utilizada como estimativa do grau de fertilização do meio (ESTEVES, 2011). O fósforo tem como fontes antrópicas os detergentes fosforados dos esgotos domésticos, os fertilizantes agrícolas e os efluentes industriais, que chegam aos corpos hídricos por fontes pontuais ou pelo escoamento superficial de áreas agrícolas (REDDY et al., 1999; REYNOLDS; DAVIES, 2001). O aumento da concentração de formas biodisponíveis de fósforo e nitrogênio pode levar a eutrofização acompanhada de hipóxia no meio (DODDS; SMITH, 2016).

Matéria orgânica

A matéria orgânica (MO) é um componente fundamental para o funcionamento dos ecossistemas aquáticos, sendo um importante reagente e produto de processos bioquímicos, servindo como fonte de carbono e energia para a biota e controlando os níveis de oxigênio dissolvido, nitrogênio, fósforo, enxofre, numerosos metais traço e acidez do meio, principalmente na interface água-sedimento (LEENHEER; CROUÉ, 2003; ESTEVES, 2011). A MO é composta por diversas substâncias com estruturas alifáticas e aromáticas de origens e composições diferentes, que agem na disponibilidade e no transporte de nutrientes, na atenuação da radiação solar e na toxicidade de alguns compostos (CAMMACK et al., 2004). Nos ambientes aquáticos, o carbono orgânico dissolvido (COD) é uma das principais frações da MO (KRÜGER et al., 2003).

Zumstein e Buffle (1989) classificam a matéria orgânica natural (MON) em matéria orgânica lábil e matéria orgânica refratária (MOR). A MOR pode ser dividida em matéria orgânica refratária pedogênica (MORP), que tem origem dos solos (alóctone) e é composta predominantemente por estruturas aromáticas de difícil degradação biológica. A MOR também pode apresentar matéria orgânica refratária aquagênica (MORA), composta por moléculas predominantemente de estruturas alifáticas originadas da biota aquática (autóctone) (ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989; CROUÉ et al., 2003). O despejo de efluentes domésticos nos corpos hídricos acarreta em um *input* de MO no meio, que apesar de terem origem alóctone possuem características da MO autóctone, sendo composta por lipídeos, carboidratos, proteínas e surfactantes, porém com uma parcela de compostos refratários (GUO et al., 2011).

Diversos métodos foram desenvolvidos para estimar as possíveis fontes de carbono no meio. Devido às diferenças de massa e distribuição molecular da MO a espectroscopia UV-Visível e a emissão de fluorescência são ferramentas muito utilizadas para estimar o grau de complexidade e a possível fonte de origem (PEURAVUORI; PIHLAJA, 1997). O $SUVA_{254}$ (absorbância específica a região do ultravioleta ou *specific ultraviolet and visible absorbance* – em inglês) consiste em normalizar a absorção em 254 nm pela concentração COD (mg L^{-1}) para se determinar a fonte da MO. Os valores próximos de $1,2 \text{ L (mg m)}^{-1}$ indicam fontes autóctones ou despejo de esgotos domésticos e industriais, enquanto valores próximos a $4,4 \text{ L (mg m)}^{-1}$ indicam a predominância de ácidos fúlvicos (WESTERHOFF; ANNING, 2000).

Outro método utilizado é o A_{285}/COD , que consiste em normalizar a absorbância em 285 nm pelo COD (g L^{-1}). Valores menores que 10 L g^{-1} indicam a presença de MO lábil e valores próximos a 20 L g^{-1} indicam que o COD é principalmente constituído de ácidos fúlvicos. Devido à composição dos efluentes domésticos, substâncias lábeis formadas por grupos funcionais alifáticos, essa relação pode ser usada como um indicador de contaminação por esgoto (ROSTAN; CELLOT, 1995; MA; ALLEN; YIN, 2001).

Westerhoff e Anning (2000), também propuseram dois índices baseados nas intensidades de fluorescência para estimar as fontes de MO, o PW_{370} e o FR. O PW_{370} consiste em analisar os espectros de emissão com excitação em 370 nm: se a máxima intensidade de fluorescência (IF) emitida estiver localizada em comprimento de onda menor que 450 nm há a predominância de MO autóctone, e se IF máxima emitida estiver acima de 450 nm há predominância de MO alóctone.

Outro índice que pode ser aplicado é o FR que é calculado pela relação da IF emitida no comprimento de onda de 450 nm pela IF emitida em 500 nm ($\text{FR} = \text{IF}_{450}/\text{IF}_{500}$) com excitação em 370 nm. Valores de FR acima de 1,8 indicam fontes autóctones e valores iguais ou abaixo de 1,5 fontes alóctones.

Os espectros das matrizes de fluorescência de excitação-emissão (MEE) são a forma mais completa de representação de dados espectroscópicos em termos de fluorescência (COBLE, 1996). Pode-se observar nos espectros de MEE de amostras de ambientes aquáticos a presença de cinco picos relacionados com a matéria orgânica, sendo eles: pico A (excitação em 260 nm e emissão em 380-460 nm) e C (excitação em 350 nm e emissão em 420-480 nm), ambos referentes às substâncias

húmicas terrestre; pico B (excitação em 275 nm e emissão em 310 nm) referente a materiais semelhantes a proteínas (Tirosina) e os picos T_1 (excitação em 275 e emissão em 340 nm) e T_2 (excitação em 225 nm e emissão em 340) referentes às substâncias semelhantes a proteínas (Triptofano) (COBLE, 1996; HUDSON; BAKER; REYNOLDS, 2007). Outros autores (BAKER, 2001; HUDSON; BAKER; REYNOLDS, 2007; HENDERSON et al. 2009) consideraram também que os picos T e B, semelhantes às proteínas Triptofano e Tirosina, não são somente provenientes de material lábil fitoplanctônico, mas também material lábil proveniente de efluentes domésticos. Hudson; Baker e Reynolds (2007) referenciaram também que pico IF semelhante ao Triptofano (pico T), que está na região de Ex/Em 280/340 nm, podem indicar material biodegradável presentes em efluentes domésticos.

Cafeína

A cafeína (1,3,7-trimetilxantina) é um dos compostos mais consumidos no mundo, normalmente encontrada em chás, cafés, refrigerantes e chocolates, além de estar presente em centenas medicamentos empregada como estimulante e diurético (CHEN et al., 2002; GARDINALI; ZHAO, 2002; BUERGE et al., 2003). Diversos estudos têm correlacionado à presença da cafeína à presença de esgoto doméstico (GARDINALI; ZHAO, 2002; BUERGE et al., 2003; PEELER; OPSAHL; CHANTON, 2006; IDE et al., 2013; CANTWELL et al., 2016; REICHERT, 2017). No entanto, o uso desse composto como indicador de contaminação por esgoto é uma ferramenta relativamente nova, e empregada especialmente quando outros indicadores não refletem a fonte e a magnitude da contaminação observada (GONÇALVES; RODRIGUES; SILVA-FILHO, 2017).

A cafeína é instável no ambiente, tendo tempo de meia vida de aproximadamente 0,8 dias. É um composto de alta solubilidade em água, baixo coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) (-0.07) e volatilidade não significativa, o que junto ao fato de não apresentar outras fontes significativas além do elevado consumo humano e ser mais estável que outros indicadores (como o nitrogênio) a torna um bom indicador de contaminação (CHEN et al., 2002; GARDINALI; ZHAO, 2002; FERREIRA; CUNHA, 2005; TOXNET, 2016; GONÇALVES; RODRIGUES; SILVA-FILHO, 2017).

A cafeína encontrada nas águas residuais provém do descarte de remédios ou de bebidas não consumidas e da excreção desse composto pelo organismo

humano. O descarte de bebidas não consumidas pode contribuir significativamente para o aumento da concentração desse composto, sendo que apenas alguns copos de café contribuem com centenas de miligramas de cafeína nos esgotos domésticos (SEILER et al., 1999). Como os processos convencionais de tratamento tanto nas ETEs (estações de tratamento de esgoto) como nas ETAs (estações de tratamento de água) não são eficientes, a cafeína pode estar presente na água consumida nas residências (CANELA et al., 2014).

As ETAs brasileiras normalmente produzem água de abastecimento por meio do tratamento de águas captadas em mananciais. Portanto, o aumento de ocupações áreas próximas aos mananciais, como os do rio Itaqui e do rio Pequeno nos últimos anos, pode afetar diretamente a qualidade da água captada para o abastecimento da Região Metropolitana de Curitiba (BESCIAC, 2015). Assim, o objetivo desse artigo foi: i) avaliar a qualidade ambiental dos mananciais dos rios Itaqui e Pequeno e do Canal Extravisor, através do monitoramento de parâmetros de qualidade da água ao longo de 3 coletas trimestrais, como nitrogênio, fósforo e oxigênio dissolvido, bem como ii) caracterizar a matéria orgânica e usar a cafeína como traçadora do despejo de esgotos.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Área de estudo

A bacia do Alto Iguaçu tem como rio principal o Iguaçu, sendo constituída pelos mananciais Iraí, Iraizinho, do Meio, Piraquara, Palmital, Atuba, Itaqui e Pequeno, e possuindo área de drenagem de aproximadamente 565 km² (ANDREOLI et al., 1999). As sub-bacias alvo desse estudo são a do rio Itaqui e do rio Pequeno, além do Canal Extravisor (FIGURA 2.1).

A sub-bacia hidrográfica do Rio Itaqui abrange os municípios de Piraquara e São José dos Pinhais, ambos na RMC. Essa sub-bacia drena uma área de aproximadamente 39,80 km², com uma vazão de 118 L s⁻¹ (ANDREOLI et al., 1999; FARIA; TRAMARIN; LUDWIG, 2010), sendo uma área de manancial de abastecimento, parte da Unidade Territorial de Planejamento (UTP) do Rio Itaqui (PARANÁ, 2012). O Rio Itaqui é um rio de segunda ordem enquadrado como classe 3 pela Resolução COALIAR n° 04 de 2013, desde suas nascentes até sua foz. A ocupação das áreas próximas a esse rio começou em 1992, sendo que em 2000 aproximadamente 981 famílias estavam instaladas no local. Em 1999, a fim de

regularizar os lotes e implementar a infraestrutura urbana, essas famílias foram remanejadas, sendo que atualmente existem mais de 950 lotes cadastrados no local (ALMEIDA, 2006; ALMEIDA, 2014). A sub-bacia do Itaquí possuía uma estação de tratamento de esgoto, a ETE Martinópolis, que foi desativada em 2014, localizada a montante a lagoa Itaquí, que foi construída para a operação de um pesque-pague. A lagoa resultante do represamento do rio por uma pequena barragem contribuiu significativamente no amortecimento das enchentes da região, além disso, atua como um sistema de absorção de nutrientes, principalmente pelo fato de facilmente ocorrer o domínio de macrófitas aquáticas (YAMAMOTO, 2012).

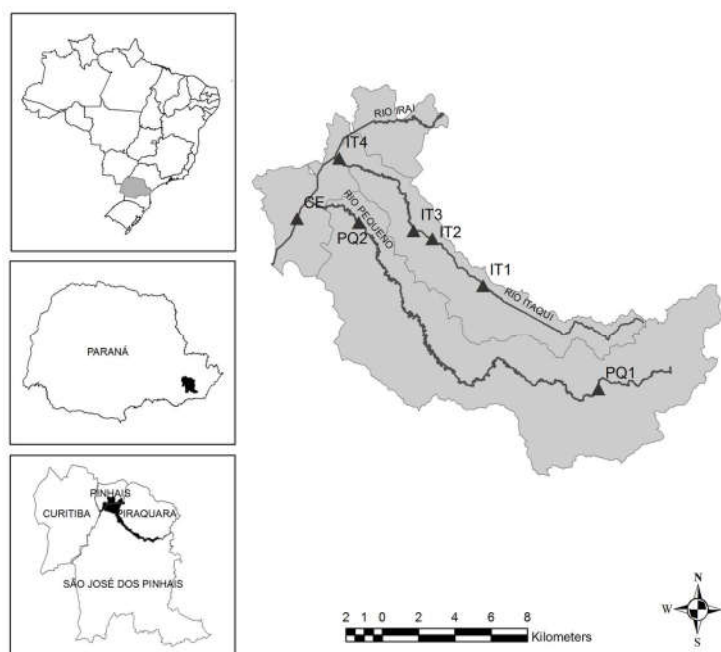


FIGURA 2.1 – MAPA DOS PONTOS AMOSTRAIS NOS RIOS PEQUENO (PQ1, PQ2), ITAQUI (IT1, IT2, IT3, IT4) E CANAL EXTRAVASOR (CE).

Já a sub-bacia do rio Pequeno está totalmente localizada no município de São José dos Pinhais, com uma área de drenagem de 134 km² (SANTOS; KOBAYAMA, 2008), constituindo um importante manancial para abastecimento público, industrial e agrícola da RMC além de parte integrante do plano de recursos hídricos da bacia do Alto Iguaçu (SCHECHL et al., 2013). Seus afluentes, rio Purgatório e Charqueado nascem na Serra do Mar, e o rio Pequeno se desenvolve em direção do rio Iguaçu no sentido leste-oeste, sendo sua foz à jusante da Captação do Iguaçu, a qual foi desviada através do Canal Extravasor para a montante. Essa sub-bacia produz 630 L s⁻¹ a fio d'água, apresentando uma vazão específica mínima da ordem de 4,5 L s⁻¹ (km²)⁻¹ (ANDREOLI et al., 1999). A sub-

bacia tem relevos de maiores altitudes na cabeceira do rio Pequeno, morfologia que se torna mais suaves em sua foz (CHUEH; SANTOS, 2005). O rio Pequeno é um rio de quinta ordem, enquadrado na classe 1 nas proximidades de suas nascentes, e classe 3, no trecho a jusante da captação de água da Renault até sua foz (COALIAR, 2013; SOARES; SOUZA, 2012). A maior parte do seu percurso está localizado na Área de Proteção Permanente (APA) do rio Pequeno (SANTOS, 2006), enquanto sua foz está localizada em uma região urbanizada da cidade de São José dos Pinhais.

O Canal Extravasor ou Canal de Água Limpa foi construído com o objetivo de minimizar os impactos antrópicos na região de mananciais, aumentar a calha de escoamento do rio Iguaçu, além de ser uma barreira física à ocupação da área entre o rio e o canal, área caracterizada como de maior risco a inundações. Outra função do Canal foi alterar as condições de captação de água para a ETA Iguaçu e, conseqüentemente, melhorar o abastecimento para Curitiba. Mede 19,9 km, tendo seu início logo acima da captação Iraí na PR415, segue paralelamente o rio Iguaçu, sendo sua foz no rio Miringuava (SUDERHSA, 2007; MONTEIRO, 2006). O canal é enquadrado como classe 3 até a captação da ETA Iguaçu de acordo com a Resolução COALIAR n° 04 de 2013.

Amostragem

Foram realizadas três amostragens trimestrais no período de janeiro a outubro de 2016, em quatro pontos ao longo do Rio Itaqui (IT1, IT2, IT3 e IT4), dois pontos ao longo do Rio Pequeno (PQ1 - próximo às nascentes, e PQ2 - à jusante da captação de água da Renault) e um ponto no Canal Extravasor (CE) (FIGURA 2.1). O monitoramento não teve como objetivo verificar variações sazonais.

A água foi coletada em garrafa do tipo Van Dorn de 5 L, posteriormente armazenada em frascos âmbar, que foram preservadas a 4°C em caixas térmicas para o imediato transporte ao laboratório, onde a cafeína e matéria orgânica foram analisadas. Para as análises de nutrientes foram coletados 500 mL adicionais em uma garrafa PET previamente descontaminada com ácido clorídrico 5%. Todos os materiais e vidrarias utilizados para a determinação das concentrações de cafeína foram lavados com água corrente, detergente Extran e enxaguados com água deionizada. Como forma de eliminar resíduos orgânicos, as vidrarias não volumétricas utilizadas para armazenar os extratos foram transferidas para secagem

em mufla a 440°C por 2 horas, conforme recomendado por Ghiselli (2006). As vidrarias volumétricas foram deixadas por aproximadamente 24 horas em solução de Extran 8% (v/v).

Também foram determinados em campo os parâmetros de pH, condutividade, temperatura, saturação de oxigênio, oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos, salinidade e potencial óxidos-redução em todos os pontos com o auxílio da sonda multiparamétrica Hanna HI9828, previamente calibrada em laboratório. A turbidez foi medida com o turbidímetro da marca Hanna HI98703. Os resultados podem ser verificados nos ANEXOS 1, 2 e 3.

Processamento das amostras - parâmetros físicos e químicos na água

Os dados de precipitação foram fornecidos pelo Sistema Meteorológico do Paraná (SIMEPAR). A Estação Meteorológica mais próxima dos pontos amostrados onde os dados foram registrados está localizada no município de Curitiba e o período de dados fornecidos foi de 01 de janeiro a 29 de setembro de 2016.

As metodologias usadas para medir as concentrações de nutrientes seguiram o *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (APHA, 2005), sendo os métodos descritos na tabela abaixo (TABELA 2.1). O espectrofotômetro usado foi um Cary 50 Bio, da Varian.

TABELA 2.1 – METODOLOGIAS UTILIZADAS PARA ANÁLISE DE NUTRIENTES NA ÁGUA

Análise	Metodologia
Ortofosfato	Método Ácido Ascórbico
Nitrito	Método Sulfalinamida
Nitrato	Método da Coluna Cd-Cu
N-amoniacal	Método do Fenato

O carbono orgânico dissolvido (COD) foi determinado com o equipamento TOC V-CPH da Shimadzu e a metodologia especificada pelo fabricante, sendo que o COD foi calculado a partir da diferença entre o carbono total (CT) e o carbono inorgânico (CI), com faixa de detecção $\leq 100 \text{ mg L}^{-1}$ para CT e $\leq 100 \text{ mg L}^{-1}$ para CI (SHIMADZU, 2003). A determinação da concentração de carbono foi realizada por combustão á alta temperatura, e quantificação através de detecção infravermelha não dispersiva (NDIR) (BEM; DOMBROSKI, 2016). Para a leitura no TOC V-CPH, foram filtradas cerca de 50 mL de amostra em membrana de acetato de celulose de

0,45 μm de abertura, após as amostras foram acondicionadas em frascos tipo âmbar, com a adição de 0,1 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, e refrigeradas a 4°C até a leitura, que ocorreu em no máximo dois dias após a coleta das mesmas.

Para a caracterização da matéria orgânica, as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,45 μm de porosidade. Posteriormente, foram realizadas análises de UV-Vis com varredura de 200 nm a 800 nm, empregando o espectrofotômetro Cary 50 Bio, da Varian, utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

A Intensidade de Fluorescência Molecular emitida foi determinada no equipamento Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer, com lâmpada de xenônio e voltagem de 900 V. Foram determinados os espectros de emissão, com excitação em 314 nm e 370 nm e espectros de varredura sincronizada, com excitação de 250 a 700 nm ($\Delta\lambda = 18$ nm). Nos espectros 3D medidas foram realizadas nos comprimentos de onda de 200 a 600 nm para excitação e de 200 a 600 nm para emissão. Todos os espectros de fluorescência foram obtidos aplicando-se 9600 nm min^{-1} , fenda de 5 nm, e intervalo de excitação de 2 nm e emissão em 5 nm, cubeta de quartzo de 1 cm.

Extração da cafeína

A cafeína foi extraída a partir do método proposto por Ide (2014) que consiste na filtração de 1 L de amostra em membrana de acetato de celulose de 0,45 μm de porosidade. Após a filtração, as amostras tiveram seu pH ajustado para 3,0 por meio da adição de ácido clorídrico 6 mol L^{-1} . Em seguida, as amostras passaram por cartuchos de extração em fase sólida (Agilent SampliQ 1,000 mg - C18 de 6 mL), previamente condicionados com 6 mL de hexano, 6 mL de acetona, 6 mL de metanol e 6 mL de água ultrapura acidificada a pH 3,0, acoplados a um manifold conectado a uma bomba de vácuo.

A extração e concentração foram realizadas sob vácuo por meio da fixação dos cartuchos, com passagem na vazão entre 6 e 8 mL min^{-1} . A eluição da amostra foi realizada com a adição de 6 mL de acetonitrila e 6 mL de acetona. O eluato obtido foi evaporado em rotaevaporador a 40°C e redissolvido em 1,0 mL de acetonitrila, com auxílio de ultrassom, para completa redissolução. O extrato obtido foi armazenado a -4°C e protegido da luz, até a análise cromatográfica no

Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência, em inglês *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) da marca Agilent modelo 1260, equipado com uma bomba quaternária de 600 bar, uma coluna octadecilsilano (Eclipse Plus C18) com 5 μm de diâmetro de poro, 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno a 35°C, e um detector com arranjo de fotodiodos, modelo 1260.

Foi injetado 5 μL da amostra no HPLC a vazão de 1,0 mL min^{-1} . A eluição isocrática teve a composição de 1:1 de acetonitrila e água ultrapura com pH ajustado para 3,0 na fase móvel. Os comprimentos de onda monitorados foi 273 nm. O tempo de análise foi de 12 minutos por amostra (IDE, 2014).

Tanto os padrões usados para a calibração dos métodos quando os reagentes grau HPLC foram adquiridos na Sigma Aldrich.

Estatística

Foram realizadas correlações simples no software livre R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2017), utilizando-se o pacote Hmisc (HARRELL, 2008).

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações de OD variaram de 2,13 mg L^{-1} a 8,71 mg L^{-1} . As menores concentrações de OD ocorreram na terceira coleta, ficando abaixo de 4 mg L^{-1} , na maioria dos pontos (FIGURA 2.2). Durante o período anterior a essa coleta não houve precipitação, o que pode ter diminuído o fluxo dos rios e a oxigenação dos mesmos. Resultados semelhantes foram observados por Blume et al. (2010), que constatarem baixas concentrações de OD em períodos onde os fluxos dos rios foram menores.

Em geral, os valores de OD concordam com a classificação da Resolução COALIAR 04/2013. Os pontos IT1 e IT4 tiveram concentrações médias de 4,8 mg L^{-1} e 4,4 mg L^{-1} , respectivamente, o que também está de acordo com os valores determinados pela Resolução CONAMA 357/2005 para rios de classe 3, acima de 4 mg L^{-1} . Já nos pontos IT2 e IT3 foram obtidas concentrações médias inferiores ao sugerido para a classe do rio, 3,38 mg L^{-1} e 3,61 mg L^{-1} , respectivamente. Machado et al. (2014), encontraram concentrações médias de 5,5 mg L^{-1} , em pontos próximos a foz do rio Itaqui (ponto IT4) e de 5 mg L^{-1} , em pontos próximo ao CE. O valor encontrado no ponto do Canal Extravasador apresentou valores de OD de 3,68 mg L^{-1} ,

valor abaixo do encontrado por Machado et al. (2014) e do recomendado pelo CONAMA 357/2005.

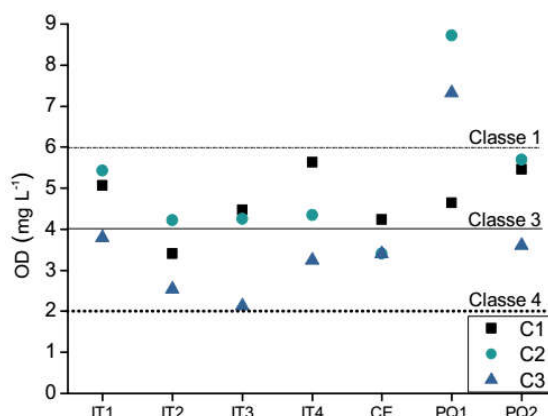


FIGURA 2.2 – CONCENTRAÇÃO DE OD NOS PONTOS AMOSTRAIS NAS TRÊS COLETAS COM OS LIMITES DE CONCENTRAÇÃO PARA CADA CLASSE DE RIO

Os dois pontos PQ1 e PQ2 do rio Pequeno, enquadrado como classe 1, tiveram concentrações médias de $6,89 \text{ mg L}^{-1}$ e $4,9 \text{ mg L}^{-1}$ de OD, valores dentro do intervalo permitido para rios dessa classe. Um padrão similar foi encontrado por Santos (2006), com valores maiores de OD na região próxima ao ponto PQ1 e valores menores nas proximidades do ponto PQ2 (8 mg L^{-1} e 7 mg L^{-1} , respectivamente). De acordo com o autor, os menores valores encontrados na região do ponto PQ2 se devem principalmente pelo aumento da atividade agrícola na região e conseqüente liberação de MO no corpo hídrico, o que aumenta a atividade biológica com um conseqüente consumo maior de oxigênio.

Quanto ao pH, menores valores foram encontrados na coleta 2, atingindo o valor de 5,77 no ponto PQ2 (FIGURA 2.3). Os valores médios entre as coletas variaram de 6,77 no ponto PQ1 a 7,34 no IT1, o que está dentro do intervalo proposto pelo CONAMA 357/2005 para rios de classe 1, 3 e 4.

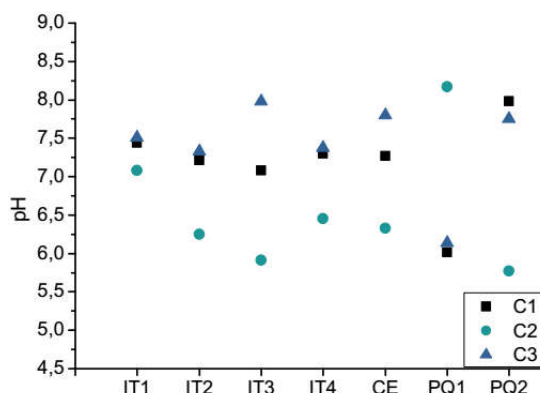


FIGURA 2.3 – VALORES DE PH NOS PONTOS AMOSTRAIS NAS TRÊS COLETAS

O nitrogênio amoniacal (N-amoniacal) normalmente é associado à entrada recente de efluentes domésticos e à ambientes com pouca oxigenação. Os pontos IT2 e IT3 apresentaram as maiores concentrações médias de N-amoniacal, 0,55 mg L⁻¹ e 0,46 mg L⁻¹, respectivamente. As maiores concentrações ocorreram na coleta 2, onde foram encontrados valores de 0,95 mg L⁻¹ no IT2 e 0,78 mg L⁻¹ no IT3 (FIGURA 2.4). Mesmo assim, todos os pontos apresentam concentrações de N-amoniacal dentro dos limites sugeridos pela resolução CONAMA 357/2005. As concentrações de N-amoniacal nos pontos PQ1 e IT4 ficaram abaixo do limite de detecção do método nas coletas 1 e 3. A ausência de N-amoniacal no ponto PQ1 pode ser relacionada à baixa urbanização da região, e também concorda com os dados de OD encontrados nesse ponto. O ponto IT4 está próximo à foz do rio Itaquí, portanto as formas de N-amoniacal presentes no ponto IT3 podem ter sido oxidadas e transformadas em nitrato.

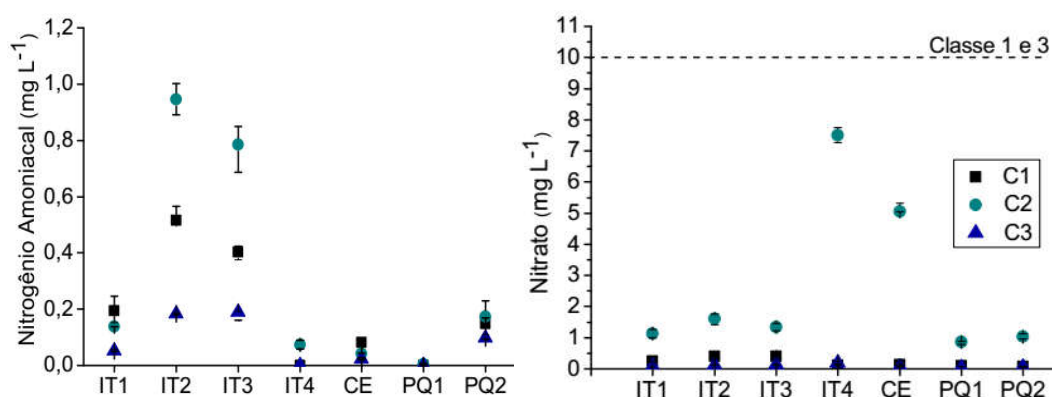


FIGURA 2.4 – CONCENTRAÇÃO DE N-AMONIAICAL E NITRATO NOS PONTOS AMOSTRAIS NAS TRÊS COLETAS COM AS RÉPLICAS DE CADA AMOSTRAGEM

As concentrações de nitrato, por sua vez, variaram de 0,06 mg L⁻¹ (pontos PQ1 e CE, coleta 3) a 7,49 mg L⁻¹ (ponto IT2, coleta 2), com maiores concentrações detectadas na coleta 2 (FIGURA 2.4). Os altos valores de nitrato encontrados nos pontos IT4 e CE podem ser indicativos de contaminação há alguns dias antes da coleta. Os pontos PQ1 e PQ2 apresentaram as menores concentrações médias, 0,32 mg L⁻¹ e 0,39 mg L⁻¹, respectivamente. As concentrações de nitrato encontradas em todos os pontos e coletas estão dentro do limite previsto na resolução CONAMA 357/2005, abaixo de 10 mg L⁻¹, para as classes dos rios estudados.

Tanto os valores de N-amoniacal como de nitrato são considerados baixos, não indicando contaminação por despejo de esgoto nem áreas anóxicas na região

dos rios amostrados, e concordam com estudos realizados nas proximidades (YAMAMOTO, 2011; KNAPIK et al., 2014; MACHADO et al., 2014). O contrário já foi encontrado para afluentes da margem direita do rio Iguaçu, como nos rios Atuba e Palmital, com altas concentrações de N-amoniaco de até 46,5 mg L⁻¹ e 15 mg L⁻¹, respectivamente (MACHADO et al., 2014; MIZUKAWA, 2016).

Quanto ao ortofosfato, as maiores concentrações foram encontradas nos pontos IT2 e IT3, com valores médios de 0,039 mg L⁻¹ e 0,04 mg L⁻¹, respectivamente. O ponto IT3 está à jusante de uma lagoa idealizada como pesque-pague, atualmente desativada, o que pode explicar o valor encontrado. Apesar de esses pontos possuírem as maiores concentrações neste estudo, quando comparados a outros trabalhos esses valores são na realidade baixos. Yamamoto (2012), por exemplo, encontrou concentrações de 0,39 mg L⁻¹ de ortofosfato nas proximidades do IT2, e 0,1 mg L⁻¹ na saída da lagoa, ponto próximo ao IT3. O ponto PQ1 apresentou as menores concentrações de ortofosfato, tendo uma concentração média de 0,064 µg L⁻¹, o que é esperado já que esse ponto está em uma área preservada, com pouca intervenção antrópica. Os pontos PQ2 e CE tiveram concentrações médias de 0,011 mg L⁻¹ e 0,013 mg L⁻¹, respectivamente, e o IT1 de 0,005 mg L⁻¹. Durante a coleta 3, ocorreram as maiores concentrações de ortofosfato em todos os pontos, exceto no IT1 (FIGURA 2.5). Isso pode estar correlacionado com um período de pouca chuva nos dias anteriores a coleta.

Estudos no rio Itaqui e no Canal Extravasador encontraram concentrações de 0,64 mg L⁻¹ e 0,66 mg L⁻¹ de fósforo total, respectivamente (MACHADO et al., 2014), e de 0,31 mg L⁻¹ no Rio Pequeno (YAMAMOTO, 2011). Esses valores sugerem que as concentrações de todas as parcelas de fósforo são relativamente baixas, o que concorda com os valores de ortofosfato encontrados neste estudo. Knapik et al. (2014), encontraram valores de ortofosfato de 0,03 a 0,21 mg L⁻¹ nas proximidades dos pontos CE e IT4, também corroborando com as baixas concentrações desse nutriente nos rios estudados. Apesar de concentrações historicamente baixas, alguns registros estão acima do valor estabelecido pelo CONAMA 357/05, que sugere um limite máximo de 0,1 mg L⁻¹ de fósforo total para rios de classe 1 e de 0,15 mg L⁻¹ para rios de classe 3.

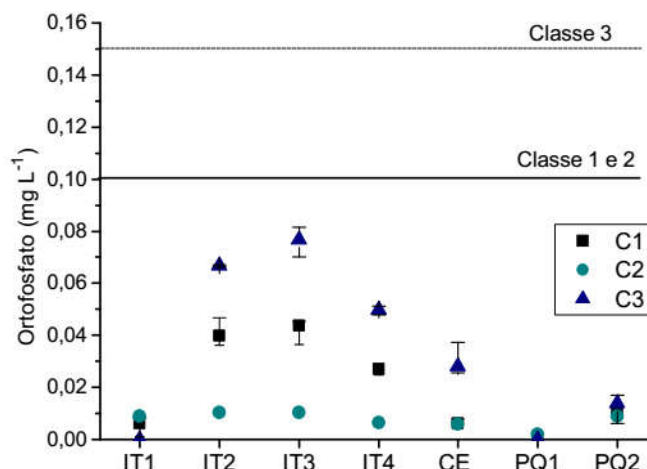


FIGURA 2.5 – CONCENTRAÇÃO DE ORTOFOSFATO NOS PONTOS AMOSTRAIS NAS TRÊS COLETAS COM AS RÉPLICAS DE CADA AMOSTRAGEM, E VALORES MÁXIMOS DE CONCENTRAÇÃO PARA FÓSFORO TOTAL DE CADA CLASSE

Ide et al. (2013) encontraram valores baixos de nutrientes no Rio Itaqui, Rio Pequeno e no Canal Extravisor, sugerindo que esses rios possuem uma menor influência antrópica de efluentes domésticos.

Vale ressaltar que o acumulado semanal de precipitação que precedeu as coletas foi de 4,4 mm para a primeira e 46,2 mm para a segunda coleta, sendo que não houve chuva na semana anterior à última coleta (ver valores de precipitação quinzenais na FIGURA 2.6).

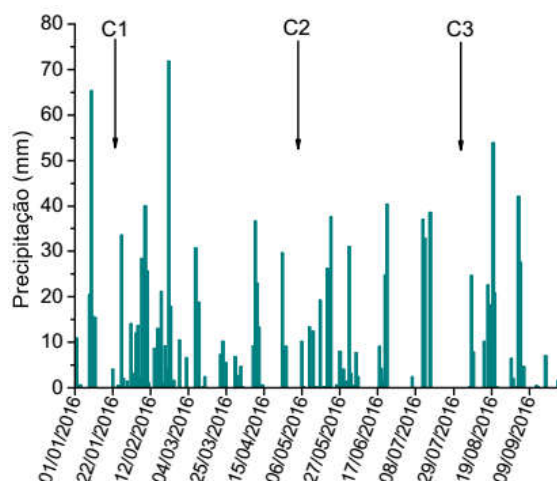


FIGURA 2.6 – PRECIPITAÇÃO QUINZENAL NAS PROXIMIDADES DE SÃO JOSÉ DOS PINHAIS NO PERÍODO DE 01/01/20019 A 28/09/2016. FONTE: SIMEPAR

Com relação ao carbono orgânico dissolvido (COD), as maiores concentrações foram encontradas na primeira coleta, variando de 10,29 mg L⁻¹ no ponto IT1 a 5,08 mg L⁻¹ no ponto PQ1 (FIGURA 2.7). O ponto PQ1 apresentou a menor concentração média de COD, 3,6 mg L⁻¹, enquanto os pontos IT1 e IT2

apresentaram concentrações médias de $5,49 \text{ mg L}^{-1}$. Machado, et al. (2014) encontraram concentrações de $7,48 \text{ mg L}^{-1}$, no rio Itaqui e de $8,12 \text{ mg L}^{-1}$ nas proximidades do ponto CE, enquanto Yamamoto (2011) encontrou valores de $10,9 \text{ mg L}^{-1}$ no rio Pequeno, concentrações similares às encontradas neste estudo.

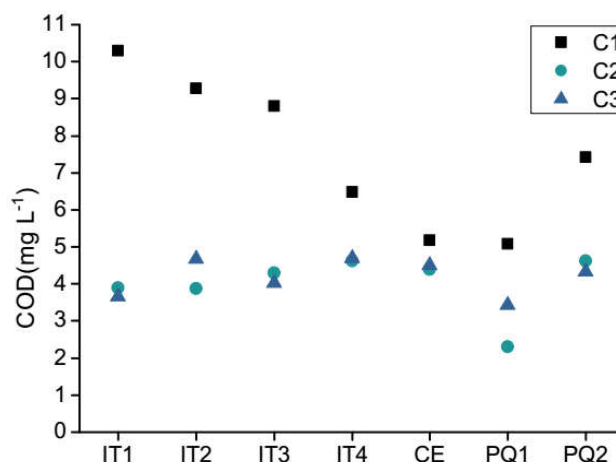


FIGURA 2.7 - CONCENTRAÇÃO DE COD NOS PONTOS AMOSTRAIS NAS TRÊS COLETAS

De acordo com os índices de caracterização da fonte de MO, o carbono presente nos rios Itaqui e Pequeno provém, em sua maioria, de fontes provavelmente alóctones, exceto no ponto PQ1 onde as fontes prováveis foram predominantemente autóctones (TABELA 2.2). Os valores médios entre as coletas de SUVA_{254} variaram de $2,07 \text{ L (mg m)}^{-1}$ no ponto IT1 a $3,09 \text{ L (mg m)}^{-1}$ no Canal Extravasador. Knapik et al. (2014), encontraram valores de 2,7 a $2,9 \text{ L (mg m)}^{-1}$ em pontos próximos do CE, o que concorda com os valores encontrados nessa pesquisa. Quanto a A_{285}/COD e FR os valores que os autores encontraram foram de $21,1 \text{ L g}^{-1}$ e 1,4 respectivamente. Esses valores foram próximos aos encontrados para A_{285}/COD nos pontos amostrados, onde variaram de $14,9 \text{ L g}^{-1}$ a $18,7 \text{ L g}^{-1}$ no rio Itaqui, e de $16,8 \text{ L g}^{-1}$ a $18,8 \text{ L g}^{-1}$ no rio Pequeno. Quanto ao FR os valores variaram de 1,19 no ponto PQ1 a 1,6 no ponto IT4.

Os índices SUVA_{254} e A_{285}/COD possuem menores valores no ponto IT1 que aumentam até o ponto IT4, o que sugere um aumento de fontes alóctones ao longo do rio. O mesmo pode ser observado no rio Pequeno.

TABELA 2.2 – MÉDIA E DESVIO PADRÃO DOS ÍNDICES DE MATÉRIA ORGÂNICA NAS TRÊS COLETAS E SUAS PROVÁVEIS FONTES.

Ponto	SUVA ₂₅₄ (L (mg m) ⁻¹)	A ₂₈₅ /COD (L g ⁻¹)	FR	PW ₃₇₀ (nm)	Fonte Provável
IT1	2,079±0,8	14,969±6,1	1,493±0,05	453,7±9,7	Mista
IT2	2,212±1,0	16,022±8,1	1,513±0,1	446,7±9,0	Alóctone, pedogênica
IT3	2,421±0,5	17,373±4,1	1,470±0,1	451,3±12,2	Mista
IT4	2,621±0,3	18,722±2,1	1,610±0,2	446±8	Alóctone, pedogênica
CE	3,091±0,8	22,359±4,5	1,457±0,09	454,3±5,3	Alóctone, pedogênica
PQ1	2,295±0,5	16,843±3,6	1,198±0,2	460±1,5	Autóctone
PQ2	2,391±0,6	18,809±5,4	1,567±0,3	452±5,3	Mista

Nota: os valores dos índices para cada coleta podem ser observados no ANEXO 4.

As matrizes de fluorescência de excitação-emissão (MEE) mostraram misturas de compostos dissolvidos, com um predomínio de substâncias húmicas terrestres na maioria dos pontos amostrados (FIGURA 2.8), onde as intensidades dos picos A são maiores em todos os pontos, exceto o ponto PQ1. A maior intensidade do pico B (relacionado a compostos semelhantes a proteínas como a tirosina) no ponto PQ1 da segunda coleta pode estar relacionada com compostos lábeis provenientes da produtividade primária, uma vez que não há outros indicadores de despejo de esgoto na região (FIGURA 2.9).

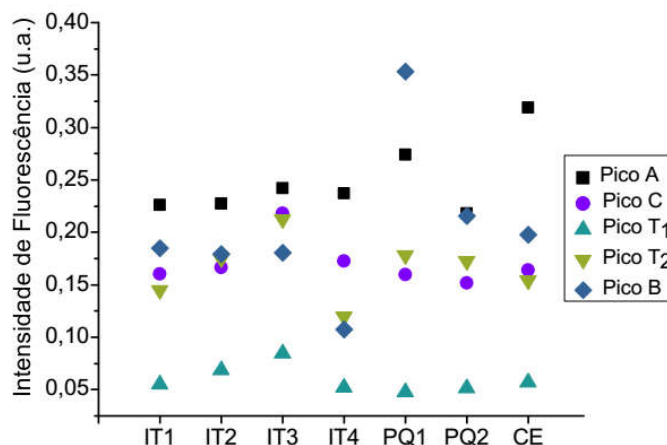


FIGURA 2.8 – MÉDIA DAS INTENSIDADES DE FLUORESCÊNCIA NOS PONTOS AMOSTRIAS. Sendo u.a. = (intensidade de fluorescência emitida)/(cod*raman da água ultra pura). Nota: os valores dos picos para cada coleta podem ser verificados no ANEXO 5.

As bandas referentes a compostos como o triptofano (T_1 e T_2), com emissão próxima a 350 nm, são características de compostos com estruturas mais simples e lábeis, podendo ser proveniente tanto da produtividade primária ou de compostos lábeis existentes em águas residuais domésticas (MIZUKAWA, 2012). Foram observadas menores intensidades nos picos T_1 em todos os pontos amostrados. Quanto ao pico T_2 , as intensidades variaram mais, porém as médias não foram maiores que as intensidades relacionadas aos picos A, o que sugere que a provável entrada de esgotos domésticos nestes pontos é baixa, principalmente com a predominância de compostos refratários pedogênicos, como substâncias húmicas.

No ponto IT3, as intensidades do pico T_2 foram relativamente altas sendo que na segunda coleta esse pico teve uma intensidade maior que a do pico A, sinalizando a presença de compostos mais lábeis na região (FIGURA 2.10). Como o ponto se localiza logo após a uma lagoa é provável que esse pico reflita compostos provenientes da produção primária.

A cafeína, usada como indicador da atividade antrópica, foi encontrada em maiores concentrações na coleta 3, que apresentou menor influência das chuvas. O ponto PQ2 apresentou concentrações de 997,9 ng L⁻¹ na coleta 2, e 1684,7 ng L⁻¹ na coleta 3. No entanto, a cafeína não foi encontrada em nenhum ponto durante a primeira coleta, tendo suas concentrações abaixo do limite de detecção do método (para maior detalhamento sobre os limites de detecção e quantificação verificar o ANEXO 30), como pode ser observado na FIGURA 2.11.

Ide et al. (2013) encontraram valores de 451 ng L⁻¹ de cafeína no ponto PQ2, valor abaixo do verificado nessa pesquisa. Já as menores concentrações encontradas no ponto PQ1, localizado próximo a Serra do Mar, foram semelhantes ao padrão encontrado nesse estudo. A sub-bacia do rio Pequeno possui mais de 57% de sua área localizada dentro da APA Estadual do Rio Pequeno e caracteriza-se como sendo um ambiente preservado, porém existe uma forte pressão devido à aceleração do processo de ocupação na região.

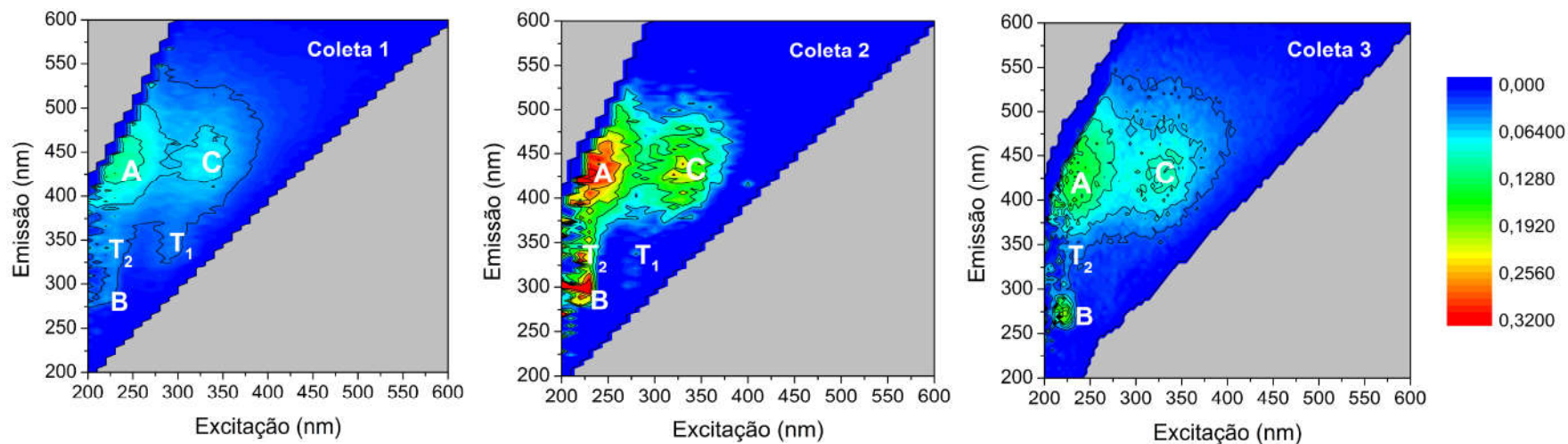


FIGURA 2.9 – MATRIZES DE EXITAÇÃO E EMISSÃO DO PONTO PQ1 NAS TRÊS COLETAS

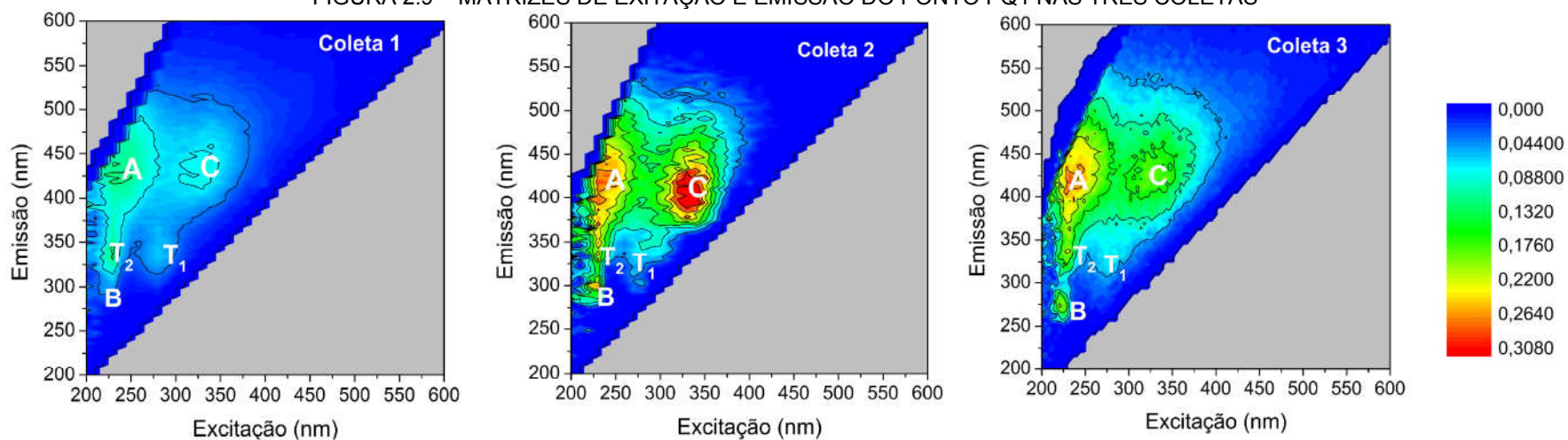


FIGURA 2.10 – MATRIZES DE EXITAÇÃO E EMISSÃO DO PONTO IT3 NAS TRÊS COLETAS

Nota: as demais MEE podem ser observadas nos ANEXOS 6, 7, 9, 11 e 12.

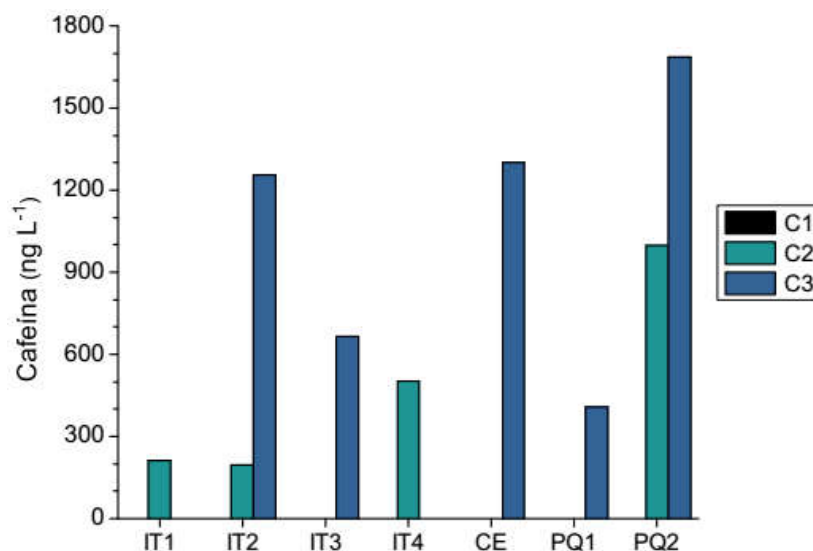


FIGURA 2.11 – CONCENTRAÇÃO DA CAFEÍNA NOS PONTOS AMOSTRAIS NAS TRÊS CAMPANHAS

De maneira geral, Ide et al. (2013) verificaram que tanto o rio Itaquí como o rio Pequeno são mais preservados que os rios da margem direita do rio Iguaçu. Porém, Mizukawa (2016), encontrou valores de aproximadamente 1800 ng L⁻¹ de cafeína rio Atuba e aproximadamente 600 ng L⁻¹ no rio Palmital, valores próximos aos encontrados no ponto PQ2, IT2 e CE, indicando uma pressão urbana nesses rios. A presença de cafeína em concentrações próxima as encontradas em rios de áreas mais urbanizadas na região confirma a necessidade do monitoramento contínuo da região, a fim de se evitar a degradação desses mananciais.

Por ser um composto de uso praticamente exclusivo humano a cafeína é um bom indicador de presença de despejo de efluentes domésticos. Diversos estudos conseguiram correlacionar a entrada desse composto no meio com o aumento da concentração de N-amoniaco e ortofosfato, outros indicadores da presença de esgotos (IDE et al., 2013; GONÇALVES et al., 2017). A correlação encontrada nesse estudo entre a cafeína e o N-amoniaco foi considerável ($r=0,57$; $p<0,2$), o mesmo ocorreu com o ortofosfato ($r=0,42$; $p<0,3$). Apesar dos outros índices não terem indicado o despejo de esgotos, a presença da cafeína sugere a existência de efluentes domésticos nos rios da margem esquerda do Rio Iguaçu.

Neste contexto, é possível que o valor indicativo dos outros parâmetros de qualidade da água tenha sido mascarado pela capacidade do meio de

metabolizar a carga de nutrientes recebida. Assim, a quantidade de efluentes que chega à região é insuficiente para alterar as características dos corpos hídricos. A cafeína, portanto, torna-se um instrumento mais útil por ser mais sensível na detecção de despejos domésticos, com importante e robusto potencial para o monitoramento das águas superficiais de mananciais.

2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os rios Itaquí e Pequeno são considerados estratégicos para o abastecimento futuro da RMC, assim a preservação e o monitoramento constante dessas áreas se fazem necessários para manter a qualidade desses corpos hídricos. Os parâmetros avaliados nesse capítulo indicaram em geral uma boa qualidade da água nesses rios, sendo que a maior parte dos parâmetros clássicos medidos estava de acordo com a classificação dos rios proposta pela resolução COLIAR 04/2013.

A caracterização da MO mostrou que as fontes de carbono no meio são predominantemente alóctones, havendo dúvidas se as bandas T e B foram provenientes de matéria orgânica autóctone ou alóctone (efluentes domésticos). O único indicador da presença da contaminação antrópica foi a cafeína, confirmando assim que a banda T e B, foi provenientes de efluentes domésticos. A cafeína apresentou correlação significativa com outros indicativos como N-amoniaco e ortofosfato. Isso demonstra que a cafeína pode ser usada com indicador de contaminação, principalmente quando a capacidade dos corpos hídricos de absorver inputs de nutrientes não foi saturada. Nossos resultados sugerem fortemente a necessidade do contínuo monitoramento das áreas para a sinalização precoce de eventuais efeitos mais severos da urbanização e assegurar a qualidade e a função dos mananciais.

CAPITULO 3: AVALIAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM RIOS DESTINADOS AO ABASTECIMENTO PÚBLICO NO ENTORNO DE CURITIBA, PR

RESUMO

Os contaminantes emergentes são uma classe de compostos que vem sendo detectados recentemente na água e no sedimento de ambientes aquáticos. Esses compostos são potencialmente tóxicos ao meio ambiente e a presença dos mesmos em águas destinadas ao abastecimento público é preocupante. Com o objetivo de quantificar compostos emergentes ao longo de três rios de mananciais no entorno de Curitiba (PR) foram amostrados sete pontos na matriz aquosa e no sedimento dos rios, distribuídos em três campanhas amostrais. Foram quantificados nutrientes e contaminantes emergentes tanto na água quanto no sedimento, sendo que os contaminantes foram quantificados através de análises cromatográficas. Os parabenos foram detectados em praticamente todos os pontos amostrais tanto em águas superficiais como no sedimento, sendo que o metilparabeno foi encontrado em concentrações de até $103,2 \text{ ng g}^{-1}$ no sedimento. Foram encontrados também concentrações de triclosan em concentrações de até $1070,6 \text{ ng L}^{-1}$, assim como concentrações de fenofibrato e ibuprofeno em concentrações de $1602,2 \text{ ng L}^{-1}$ e $1466,3 \text{ ng L}^{-1}$, respectivamente. Concentrações de estradiol, etinilestradiol e estrona também foram detectadas, sendo que no sedimento a concentração de etinilestradiol foi de até $808,2 \text{ ng g}^{-1}$.

Palavras-chave: fármacos, mananciais, contaminação

ABSTRACT

Emerging contaminants are a class of compounds that have recently been detected in water and sediment. These compounds are potentially toxic to the environment and their presence in waters intended for public supply is of concern. With the objective of quantifying emergent compounds along three rivers of springs in Curitiba (PR), seven points were sampled in the water matrix and in the sediment of the rivers, distributed in three sampling campaigns. Emerging contaminants and nutrients were quantified in both water and sediment, and the emerging contaminants were quantified through chromatographic analysis. Parabens were detected at virtually all sample sites in both surface and sediment waters, with methylparaben being found in concentrations up to 103.2 ng g^{-1} in the sediment. Triclosan concentrations were also found at concentrations of up to 1070.6 ng L^{-1} , as well as concentrations of fenofibrate and ibuprofen at concentrations of 1602.2 ng L^{-1} and 1466.3 ng L^{-1} , respectively. Concentrations of estradiol, ethinylestradiol and estrone were also detected, and in the sediment the concentration of ethinylestradiol was up to 808.2 ng g^{-1} .

Keywords: pharmaceuticals, springs, contamination

3.1 INTRODUÇÃO

O constante crescimento populacional e o aumento dos centros urbanos, aliados com o desenvolvimento de novas tecnologias e produtos, aumentaram o número de compostos químicos, e consequentemente, o número de compostos

identificados com potencial risco aos organismos (BOLONG et al., 2009). Entre esses novos compostos, estão os poluentes chamados de contaminantes emergentes.

Os contaminantes emergentes não possuem uma definição clara, podendo ser referido a qualquer composto químico, sintético ou natural, recente ou não no meio, que devido ao avanço da tecnologia analítica estão sendo detectados, e apresentam potenciais riscos aos ecossistemas e à saúde humana das quais pouco se sabe sobre seu destino ou seus efeitos ambientais (FARRÉ et al., 2008; KUSTER et al., 2008; BOTTONI; CAROLI; CARACCILO, 2010; MONS et al., 2013; SAUVÉ; DESROSIERS, 2014). Entre os diversos grupos de contaminantes emergentes encontrados no ambiente temos os fármacos e os produtos de higiene pessoal.

Os fármacos são contaminantes ambientais conhecidos e sua ocorrência nos ecossistemas aquáticos relatada em diversos estudos (CARBALLA et al., 2007; GRACIA-LOR; SANCHO; HERNÁNDEZ., 2011; GIEBUŁTOWICZ; NAŁECZ-JAWECKI, 2014). Os compostos farmaceuticamente ativos fazem parte dos chamados micropoluentes, sendo moléculas com diferentes funcionalidades e diferentes propriedades físicas, químicas e biológicas. Nos ambientes aquáticos são encontradas em concentrações de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} (KÜMMERER, 2009). Apesar de serem compostos com potencial toxicidade, uma vez que são especificamente produzidos para serem bioativos em baixas concentrações, investigações mais aprofundadas sobre a ocorrência desses compostos no ambiente começaram apenas nos anos 1990 (LÖFFLER et al., 2005; CARACCILO; TOPP; GRENNI, 2015).

A principal fonte de fármacos no ambiente aquático são os efluentes domésticos (SNYDER, 2008; PAL et al., 2010; BEHERA et al., 2011). Após o uso, os fármacos são excretados inalterados e/ou metabolizados nas fezes e urina, indo diretamente para as águas residuais domésticas (LÖFFLER et al., 2005; BOTTONI et al., 2010). No entanto, suas concentrações podem ser aumentadas no meio conforme a quantidade de produto fabricado, sua dosagem (frequência e duração do tratamento), a eficiência de excreção dos compostos originais e seus metabolitos, a capacidade de adsorção e dessorção no sedimento, e a decomposição metabólica nas estações de tratamento de esgotos (ETEs) (DÍAZ-CRUZ; ALDA; BARCELO, 2003). Outras fontes como efluentes hospitalares e industriais; aquicultura; e disposição ilegal e não controlada de drogas também podem contribuir

significativamente para a entrada desses compostos no meio (BOTTONI; CAROLI; CARACCILO, 2010; MUÑOZ et al., 2010; BROZINSKI et al., 2013).

Antiinflamatórios não esteroidais estão entre os grupos de compostos farmacêuticos mais utilizados atualmente (RODRÍGUEZ et al., 2004). Esses compostos são indicados para o alívio da dor presente em praticamente todas as doenças e não necessitam de prescrição médica para serem vendidos. Entre os antiinflamatórios mais encontrados em águas superficiais estão o naproxeno, o ibuprofeno e o diclofenaco (CARACCILO; TOPP; GRENNI, 2015), porém outros como o ácido acetilsalicílico (AAS), ácido salicílico (AS), paracetamol e cetoprofeno também tem sido encontrados em águas superficiais (IDE, 2014; KRAMER et al., 2015; ARCHER et al., 2017)

O naproxeno (ácido 2-(6-metoxinaftalen-2-il)-propanóico) é um dos medicamentos mais consumidos no mundo, atuando como antitérmico e analgésico. Esse composto polar, com K_{ow} de 3,18 (TOXNET, 2016), está sendo frequentemente encontrado em ambientes aquáticos (SELKE et al., 2010; CARACCILO; TOPP; GRENNI, 2015), e diversos estudos ecotoxicológicos foram realizados (STRAUB; STEWART, 2007; KOSMA; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2014; LUCERO et al., 2015). Esses estudos indicaram que alguns metabólitos do naproxeno foram mais tóxicos que o composto em si, tanto em efeitos letais como crônicos, porém não foram encontrados efeitos mutagênicos e genotóxicos (SELKE et al., 2010). Apesar de aproximadamente 30% do naproxeno ingerido ser metabolizado e liberado como 6-orto-desmetilnaproxeno, seu principal metabólito (VREE et al., 1993), pouco se sabe sobre seu efeito no meio ambiente (SELKE et al., 2010).

Outro antiinflamatório não esteroidal, com efeito antitérmico e analgésico, muito utilizado é o ibuprofeno (ácido 2-metil-4-(2-metilpropil)-benzoacético). Esse composto é um alquilbenzeno com um grupo funcional ácido carboxílico, que possui um K_{ow} de 2,48 e constante de ionização ácida (pK_a) de 4,52 (SCHEYTT et al., 2005). O ibuprofeno é um fármaco quiral, administrado como uma mistura racêmica (HUTT; CALDWELL, 1983) e dois isômeros desse composto, o S (farmacologicamente ativo) e o R (inativo) podem ser detectados no ambiente (WONG, 2006). Quando ingerido mais de 70% de ibuprofeno é metabolizado e excretado na urina (JACOBS et al., 2011), principalmente na forma de metabólitos hidroxilados e carboxilados (HUTT; CALDWELL, 1983). Esses metabólitos também são quirais e apresentam toxicidade maior que o ibuprofeno, sendo encontrados em maiores concentrações em águas residuais que seus compostos parentais (WONG,

2006; CRUZ-MORATÓ et al., 2013). Estudos ecotoxicológicos demonstram que esse fármaco pode ser tóxico para algas e invertebrados (FERRARI et al., 2003; GINEBREDÁ et al., 2010).

O diclofenaco (ácido o-(2,6-dicloroanilina)fenil acético) é normalmente utilizado para reduzir inflamações e no alívio da dor no caso de artrite, lesões e cólicas menstruais. Após a ingestão, aproximadamente 65% do composto é metabolizado e excretado na urina na forma de 6 diferentes metabolitos (ZHANG; GEIßEN; GAL, 2008). O composto vem sendo detectado em águas residuais (ZORITA; MÅRTENSSON; MATHIASSEN, 2009; KOSMA; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2014; ESLAMI et al., 2015), porém devido ao seu tempo de meia vida de aproximadamente 4 horas (POIRIER-LARABIE; SEGURA; GAGNON, 2016) ou 1 hora se exposto a luz solar (ZHANG; GEIßEN; GAL, 2008), o diclofenaco não é considerado um composto persistente. Além disso, quando alcança os corpos hídricos inalterado ele é rapidamente fotodegradado formando o metabolito 8-clorocarbazole-1-acético, que é fotodegradado ainda mais rapidamente que o composto original (POIGER; BUSE; MÜLLER, 2001; POIRIER-LARABIE; SEGURA; GAGNON, 2016). Em estudos ecotoxicológicos o diclofenaco se mostrou muito tóxico para bactérias e tem efeitos crônicos também em peixes e invertebrados (FERRARI et al., 2003; ZHANG; GEIßEN; GAL, 2008; RIBEIRO et al., 2015).

A presença do ácido acetilsalicílico (AAS) (ácido 2-(acetiloxi)benzóico), ou aspirina, tem sido detectada em águas superficiais em diversos estudos (NAKADA et al., 2006; SODRÉ et al., 2007; GARCÍA et al., 2013). Em testes ecotoxicológicos esse composto apresentou efeitos agudos e crônicos apenas em concentrações muito altas (MARQUES; ABRANTES; GONÇALVES, 2004a). O AAS é facilmente degradado a ácido salicílico (AS) (ácido 2-hidroxibenzóico), que também está sendo encontrado em águas residuais (FARRÉ et al., 2008; GRACIA-LOR; SANCHO; HERNÁNDEZ., 2011). O AS (ácido 2-hidroxibenzóico) também pode chegar ao meio por outras fontes. Esse composto é usado como conservante de alimentos e em cremes esfoliantes, devido suas propriedades queratolíticas. Em testes de laboratório, esse composto afetou a reprodução e crescimento de pequenos crustáceos (MARQUES; ABRANTES; GONÇALVES, 2004b) e demonstrou ter efeito agudo sobre as larvas de peixes (FARRÉ et al., 2008).

O paracetamol (N-(4-hidroxifenil)etanamida), apesar de rapidamente eliminado na entrada no corpo hídrico (LÖFFLER et al., 2005) pela curta meia vida - menor que um dia (LAM et al., 2004), já vem sendo detectado em águas residuais

(KOSMA; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2014). Os efeitos adversos do paracetamol estão ligados a formação de metabólitos hepáticos, como a N-acetil-p-benzoquinoneimina (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006), com efeitos de toxicidade aguda identificados em algas, invertebrados e peixes (GRUNG et al., 2008; GINEBREDÁ et al., 2010).

O cetoprofeno (ácido (RS)-2-(3-benzoil-fenil)propanóico) é um antiinflamatório derivado do ácido propiônico também já encontrado em águas superficiais e residuais (TIXIER et al., 2003; PAL et al., 2010). Ele apresenta um potencial risco ecológico em águas superficiais (HERNANDO et al., 2006), e devido a características menos hidrofóbicas ($K_{wo}=3,12$ e $pKa=4,45$) é pouco removido nas ETEs (NAKADA et al., 2006; TOXNET, 2016)

Os reguladores lipídicos, outra classe de fármacos, são usados para diminuir a concentração de colesterol e triglicerídeos no sangue (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006). A maioria desses compostos não é prejudicial aos organismos, excetuando-se o fenofibrato (HERNANDO et al., 2006). O fenofibrato, regulador comum em águas superficiais, é um derivado do ácido fíbrico. De acordo com a bula, quando ingerido o fenofibrato é rapidamente hidrolisado a ácido fenofíbrico, seu principal metabólito ativo. Entre 60% a 93% da dose é excretada pelos rins, principalmente na forma de ácido fenofíbrico e seu conjugado glucuronado. Esse medicamento pode afetar os receptores de peroxissoma ativados pelo proliferador (PPARs, sigla em inglês), que atua nos sistema endócrino de peixes e anfíbios (KLIEWER et al., 1997; RUYTER et al., 1997), porém pouco se sabe sobre seus efeitos no meio.

Os produtos de higiene pessoal (PHP) são um grupo de compostos cada vez mais utilizados, e a preocupação com seus efeitos no meio é crescente. É um grupo de compostos muito diversificado usado em sabonetes, loções, pasta de dentes, fragrâncias, repelentes, conservantes e filtros solares (TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004; BRAUSCH; RAND, 2011). Diferente dos fármacos, os PHPs são compostos de uso externo não sujeitos a mudanças metabólicas, entrando inalterados nos ecossistemas aquáticos (TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004) pelos esgotos, já que sua remoção nas ETEs convencionais não é eficiente (NAKADA et al., 2006; LI et al., 2016). Assim, uma parte significativa dos compostos não-degradados tende a permanecer na fase aquosa (CARBALLA et al., 2007). Seus efeitos ecotoxicológicos ainda não foram completamente determinados, porém estudos recentes indicam que

eles são persistentes e bioativos, com potencial bioacumulação (BRAUSCH; RAND, 2011; HAMAN et al., 2015; LI et al., 2016).

Dos PHP, o triclosan é um dos mais encontrados em águas residuais (BRAUSCH; RAND, 2011), podendo dispersar e persistir nos corpos hídricos (VON DER OHE et al., 2012). O triclosan (5-cloro-2- (2,4-diclorofenoxi)fenol) é um éter difenil com ação antifúngica e antimicrobiana. É pouco solúvel em água e relativamente não volátil, com K_{ow} de 4,8 (MCAVOY et al., 2002), tendendo a acumular no sedimento e nos organismos (DUSSAULT et al., 2008). O triclosan é um dos PHPs mais tóxicos, afetando a sobrevivência e o crescimento de invertebrados (DUSSAULT et al., 2008; BRAUSCH; RAND, 2011; KOSMA; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2014). Porém, a maior preocupação em relação a esse composto está na sua capacidade de absorver radiação solar, sofrer fotodegradação e gerar subprodutos clorados e dioxinas, como 2,8-dioxina diclorobenzeno (RAIMUNDO, 2011; KLIEGMAN et al., 2013). Isso aliado aos possíveis efeitos sobre a resistência bacteriana sugere que esse composto representa altos riscos a ecossistemas aquáticos (KOSMA; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2014). Esse composto utilizado em sabonetes antibacterianos, que devido seu efeito tóxico, foi recentemente proibido pela *Food and Drug Administration* (FDA) nos Estados Unidos, órgão similar a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), no Brasil.

Os parabenos, classe de compostos com ação antifúngica e antimicrobiana, são usados como conservantes de produtos farmacêuticos, cosméticos e alimentos. São um grupo de série homóloga do ácido para-hidroxibenzóico (p-HBA), esterificado na posição C4 (incluindo metil-, etil-, propil-, butil-, heptil- e benzil- como radical). O comprimento da cadeia do grupo éster do parabeno é proporcional à atividade antimicrobiana, ou seja, quanto maior o grupo alquil melhor a atividade (HAMAN et al., 2015), sendo que quanto maior a cadeia menor é a solubilidade em água. Os valores de K_{ow} variam de 1,96 para o metilparabeno a 3,27 para o benzilparabeno (HAMAN et al., 2015), enquanto o pKa varia de 8,71 a 8,50 (JAKIMSKA et al., 2013). Quando ingeridos aproximadamente 90% dos parabenos são excretados na urina em sua forma livre ou conjugada (WANG et al., 2013). No entanto, somente as formas livres têm sido detectadas nos estudos (GARCÍA et al., 2013; KOSMA; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2014; HAMAN et al., 2015; LI et al., 2016). Além das matrizes aquosas os parabenos foram detectados no sedimento, principalmente o metil-, propil- e butilparabeno (HAMAN et al., 2015). Pesquisas

realizadas *in vivo* em animais de laboratório demonstraram baixa toxicidade aguda a parabenos, e à medida que o comprimento cadeia aumenta a toxicidade diminui (SONI; CARABIN; BURDOCK, 2005). Bazin e colaboradores (2010) encontraram valores de CL50 para metil- e etil-parabenos três vezes maior que para o benzilparabeno, em diversos grupos tróficos. No entanto, ainda não existem muitos dados referentes aos efeitos crônicos dos parabenos em ambientes aquáticos (BRAUSCH; RAND, 2011).

Os hormônios sexuais femininos (HSF) são compostos esteroidais biologicamente ativos, sintéticos ou naturais, que podem influenciar o sistema hormonal de diversos organismos, sendo considerados desreguladores endócrinos (EDC) (GHISELLI; JARDIM, 2007). Eles atuam no sistema imunológico e cardiovascular, além de influenciarem no comportamento e no metabolismo (LOPES et al., 2008; MACHADO, 2010). Entre os HSF naturais podemos citar o estradiol e a estrona, que são compostos que despertam maior preocupação ambiental tanto pela potência quanto pela quantidade continuamente introduzida no meio ambiente; e entre os sintéticos o etinilestradiol é o mais encontrado em águas superficiais (RAIMUNDO, 2011; WIJEKOON et al., 2013). Por serem compostos orgânicos hidrofóbicos de baixa volatilidade, o sedimento é um compartimento importante na redução das concentrações dessas substâncias na fase aquosa (ARAÚJO, 2006)

Os HSFs, tanto naturais como sintéticos, normalmente são rapidamente absorvidos pelo organismo, metabolizados no fígado e eliminados diariamente pela urina (CHAMPE; HARVEY; FERRIER, 2006; RAIMUNDO, 2007), sendo constantemente lançados no ambiente. Esses hormônios não são eficientemente removidos nas ETEs, e mesmo lançados em baixas concentrações no meio, na faixa de ng e µg, podem causar diversos problemas ambientais tanto para a fauna aquática como para o ser humano (MACHADO, 2010). Além disso, efeitos negativos nos ciclos reprodutivos de organismos aquáticos também já foram descritos para HSF (DAXENBERGER, 2002; GHISELLI; JARDIM, 2007; DINIZ et al., 2010; WIJEKOON et al., 2013; TORRES et al., 2015). Outra preocupação com hormônios sexuais incluem os efeitos potenciais de longo prazo e métodos de avaliação de risco (SANDERSON et al., 2004).

Além da falta generalizada de estudos e a potencial toxicidade os fármacos já vêm sendo detectados em águas destinadas ao consumo humano (SUMPTER; JOHNSON, 2005; SODRÉ et al., 2007; CHERIK et al., 2015). A presença em águas de abastecimento aliada a falta de tratamento adequado para sua completa remoção

faz do monitoramento a alternativa mais eficaz para evitar possíveis danos à saúde humana. Assim, o objetivo desse trabalho foi quantificar as concentrações de contaminantes emergentes na matriz aquosa e no sedimento de áreas de mananciais da região metropolitana de Curitiba (PR).

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Área de estudo

As sub-bacias alvo desse estudo são as do rio Itaqui e do rio Pequeno, além do Canal Extravisor, pertencentes à bacia do Alto Iguaçu (FIGURA 3.1). A sub-bacia do rio Itaqui, abrange os municípios de Piraquara e São José dos Pinhais, ambos na Região Metropolitana de Curitiba (RMC). O rio Itaqui é um rio de segunda ordem, que drena uma área de aproximadamente 39,80 km², com uma vazão de 118 L s⁻¹ (ANDREOLI et al., 1999; FARIA; TRAMARIN; LUDWIG, 2010). A ocupação da sub-bacia ocorreu nas últimas décadas, sendo que as áreas ao redor do rio Itaqui desde a sua nascente até sua desembocadura, apresentam sinais de ocupação. Na sub-bacia do Itaqui funcionava uma estação de tratamento de esgoto, a ETE Martinópolis, desativada em 2014. A jusante da ETE encontra-se a lagoa Itaqui, construída para a operação de um pesque-pague. A lagoa resultante do represamento do rio por uma pequena barragem contribuiu significativamente no amortecimento das enchentes da região, além de atuar como um sistema de absorção de nutrientes pela alta ocorrência de macrófitas aquáticas (YAMAMOTO, 2012).

A sub-bacia do rio Pequeno, localizada no município de São José dos Pinhais, possui uma área de drenagem de 134 km² (SANTOS; KOBIYAMA, 2008) e constitui um importante manancial para abastecimento público, industrial e agrícola da região (SCHECHI et al., 2013), sendo que parte da sub-bacia está inserida em uma área de preservação ambiental, a APA do rio Pequeno. O Canal Extravisor foi construído com o objetivo de minimizar os impactos antrópicos na região de mananciais, aumentar a calha de escoamento do rio Iguaçu, e ser uma barreira física à ocupação da área entre o rio e o canal, melhorando assim as condições de captação de água para a ETA Iguaçu. Medindo 19896 m, tem seu início logo acima da captação Iraí, na PR415, segue paralelamente o rio Iguaçu por 80 a 800 m do seu leito principal, sendo sua foz no rio Miringuava (SUDERHSA, 2007; MONTEIRO, 2006).

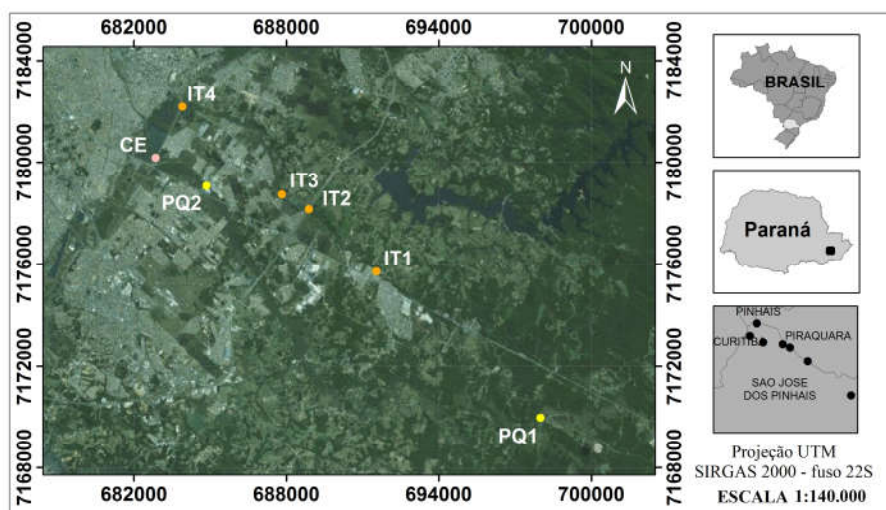


FIGURA 3.1 – MAPA DOS PONTOS AMOSTRAIS NOS RIOS PEQUENO (PQ1, PQ2), ITAQUI (IT1, IT2, IT3, IT4) E CANAL EXTRAVASOR (CE)

Amostragens

Foram realizadas três amostragens trimestrais no período de janeiro a outubro de 2016, em quatro pontos ao longo do Rio Itaquí (IT1, IT2, IT3 e IT4), dois pontos ao longo do Rio Pequeno (PQ1 - próximo às nascentes, e PQ2 - à jusante da captação de água da Renault) e um ponto no Canal Extravasador (CE) (FIGURA 3.1). Para a coleta de água foi utilizada uma garrafa do tipo Van Dorn de 5 L. As amostras foram armazenadas em frascos âmbar e preservadas a 4°C, em caixas térmicas, para a análise dos contaminantes emergentes. Foram coletados 500 mL adicionais de água em uma garrafa PET previamente descontaminada com ácido clorídrico 5%, para as demais análises.

Utilizando uma draga de Petersen modificada (0,0180 m²) foi coletada uma amostra de sedimento em cada ponto para as análises de nutrientes e contaminantes emergentes. No laboratório, parte do sedimento foi seco em estufa a 100°C para as análises de fósforo, nitrogênio e carbono orgânico totais, além da análise granulométrica. Outra parcela do sedimento foi congelada para a análise dos contaminantes emergentes.

Parâmetros físicos e químicos na água

As metodologias usadas para medir as concentrações de nutrientes seguiram o *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (APHA, 2005), sendo os métodos descritos na TABELA 3.1. O espectrofotômetro usado foi um Cary 50 Bio, da Varian. Os resultados podem ser verificados nos ANEXOS 1, 2 e 3.

TABELA 3.1 – METODOLOGIAS UTILIZADAS PARA ANÁLISE DE NUTRIENTES NA ÁGUA

Análise	Metodologia
Ortofosfato	Método Ácido Ascórbico
Nitrito	Método Sulfalinamida
Nitrato	Método da Coluna Cd-Cu
N-amoniacal	Método do Fenato

Para a quantificação do fósforo total no sedimento foi adaptado o procedimento proposto por Andersen (1976). Cerca 0,2 g de sedimento seco em estufa foram calcinados em mufla a uma temperatura de 550°C por aproximadamente 1 hora e 30 minutos. Posteriormente, foram adicionados 5 mL de HCl a 1 mol L⁻¹ e 20 mL de água destilada, as amostras foram à chapa de aquecimento por 45 minutos a 150°C. Em seguida, o material foi centrifugado por 5 minutos a 1000 rpm, e o sobrenadante transferido para um balão de 25 mL. Alíquotas de 5 mL deste material foram separadas e uma gota de fenolftaleína e de solução de NaOH a 2 mol L⁻¹, para ajuste do pH, foram adicionadas. Após as alíquotas foram aferidas para 10 mL, adicionados 2 mL de solução reativa. Após 10 minutos as amostras foram lidas no espectrofotômetro no comprimento de onda de 880 nm.

O nitrogênio total foi determinado adaptando o método Smart e colaboradores (1983). As amostras foram pesadas (0,05-0,07g) e em seguida digeridas com 5 mL de solução de persulfato de potássio e hidróxido de sódio em autoclave por 15 minutos a 120°C, e pressão de 14 kg cm⁻². Após a digestão as amostras foram centrifugadas por 3 minutos a 1000 rpm, e o sobrenadante foi transferido para um balão de 25 mL onde foi adicionado 0,1 mL de solução tampão de borato. O material aferido foi diluído 4 vezes, e passado na coluna de Cd-Cu. Após a coluna, foram adicionados 0,4 mL de solução reativa para N-NO₂. A leitura em espectrofotômetro foi realizada no comprimento de onda de 543 nm, depois de 10 minutos da adição da solução reativa.

A determinação da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) na água foi realizada por combustão à alta temperatura, em equipamento TOC V-CPH da Shimadzu com a metodologia especificada pelo fabricante (SHIMADZU, 2003; BEM; DOMBROSKI, 2016). Para a leitura no TOC V-CPH, as amostras filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm de abertura foram acondicionadas em frascos tipo âmbar, com a adição de 0,1 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado e refrigeradas a 4°C até a leitura, que ocorreu em no máximo dois dias após a coleta

das mesmas. Para a quantificação do carbono orgânico total (COT) no sedimento foram pesados aproximadamente 2,0g de sedimento seco e adicionados 10 mL de HCl a 1 mol L^{-1} . As amostras foram então aquecidas a 150°C em chapa até que o HCl fosse completamente seco. Foram então pesados 0,2 g de sedimento no amostrador solido do TOC V-CPH, que foi transferido para o forno a 1000°C . O carbono foi quantificado pelo NDIR, através do método proposto pelo fabricante do equipamento (SHIMADZU, 2003).

As análises granulométricas foram realizadas no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) utilizando o método de difração a laser. O equipamento utilizado foi o granulômetro a laser da marca Microtrac, modelo S3500, meio de água deionizada.

Extração dos contaminantes emergentes e análise cromatográfica

Para a extração dos contaminantes emergentes na água foi utilizado o método proposto por Ide (2014), que consiste na filtração de 1 L de amostra em membrana de acetato de celulose de $0,45\text{ }\mu\text{m}$ de porosidade. Após a filtração, as amostras tiveram seu pH ajustado para 3,0 por meio da adição de ácido clorídrico 6 mol L^{-1} . A extração dos contaminantes emergentes no sedimento foi realizada adaptando a metodologia descrita por Martin et al. (2010). O sedimento utilizado para extração dos emergentes foi primeiramente congelado e depois seco em um liofizador. Um grama desse sedimento foi utilizado para três extrações sucessivas com dois solventes, sendo as duas primeiras com 5 mL de metanol e a última com 2 mL de acetato de etila. Após cada adição de solvente as amostras foram sonificadas por 16 minutos, e posteriormente centrifugadas por um período de 20 minutos 3600 rpm . O sobrenadante foi acumulado e rotaevaporado até secagem a 40°C . Para a reconstituição da amostra foi adicionado 1 mL de metanol, e as mesmas foram avolumadas para 250 mL com água ultra pura acidificada com ácido clorídrico 6 mol L^{-1} a um pH de 3,0. Em seguida, tanto as amostras de água como de sedimento passaram por cartuchos de extração em fase sólida (Agilent SampliQ 1,000 mg - C18 de 6 mL), previamente condicionados com 6 mL de hexano, 6 mL de acetona, 6 mL de metanol e 6 mL de água ultrapura acidificada a pH 3,0, acoplados a um manifold conectado a uma bomba de vácuo.

A extração e concentração das amostras foram realizadas sob vácuo por meio da fixação dos cartuchos, com passagem na vazão entre $6\text{ e }8\text{ mL min}^{-1}$. A eluição da amostra foi realizada com a adição de 6 mL de acetonitrila e 6 mL de

acetona. O eluato obtido foi evaporado em rotaevaporador a 40°C e redissolvido em 1,0 mL de acetonitrila, com auxílio de ultrassom, para completa redissolução. O extrato obtido foi armazenado a -4°C e protegido da luz, até a análise cromatográfica. Uma alíquota do extrato foi separada para as análises em Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência, em inglês High Performance Liquid Chromatography (HPLC), e outra para análise no Cromatógrafo à Gás acoplada à espectrometria de massas operando no modo *tandem* (CG-MSMS).

Foram utilizadas três metodologias distintas para a determinação cromatográfica das concentrações dos contaminantes emergentes. A primeira, proposta por Mizukawa (2016), determinou as concentrações de paracetamol (PARA), diclofenaco (DIC) e ibuprofeno (IBU). Para a análise desses compostos foi utilizado um HPLC da marca Agilent modelo 1260, equipado com bomba quaternária de 600 bar, com uma 56 coluna octadecilsilano (Eclipse Plus C18) com 5 µm de diâmetro de poro, 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno, e um detector com arranjo de fotodiodos, modelo 1260. Foi utilizada eluição isocrática com fase móvel composta de 75% de acetonitrila e 25% de água ultrapura acidificada a pH 3,0, a injeção da amostra foi de 5 µL a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹. Os íons monitorados foram: 210 nm (ibuprofeno) e 274 nm (paracetamol e diclofenaco). O tempo de análise de cada amostra totalizou 7 minutos.

A segunda, proposta por Ide (2014), analisou o ácido acetilsalicílico (AAS), ácido salicílico (AS), cetoprofeno (CET), naproxeno (NPX), estradiol (E2), etinilestradiol (EE2) e estrona (E1). Esses compostos foram analisados no equipamento descrito acima, sendo a injeção de amostra de 5 µL a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹. A eluição isocrática teve a composição de 1:1 de acetonitrila e água ultrapura com pH ajustado para 3,0 na fase móvel, sendo os comprimentos de onda monitorados: 230 nm (AAS, AS e NPX), 254 nm (CET) e 280 nm (E1, EE2 e E2). O tempo de análise totalizou 12 minutos por amostra.

Para a determinação do metilparabeno (METP), etilparabeno (ETP), propilparabeno (PROP), butilparabeno (BUTP), triclosan (TRC) e fenofibrato (FNF) foi adaptada a metodologia proposta por Mizukawa (2016). Utilizou-se cromatografia gasosa (Agilent Technologies modelo 7890A), acoplada a um espectrômetro de massa triplo quadrupolo (modelo 7000) com amostrador automático (PalSampler). Antes da injeção das amostras, as mesmas foram derivatizadas, com a adição de 50 µL de N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) e secagem em estufa a 60°C por 30 minutos. Após, foram injetados 1 µL da amostra, em modo splitless, utilizando

uma coluna capilar de sílica HP-5msi 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm . O gás de arraste utilizado foi o gás hélio, injetado a um fluxo constante de 1 mL min^{-1} . A temperatura do forno programada em 3 rampas, de 100°C até 325°C em um taxa de 10 °C min^{-1} , permanecendo por 1 minuto. Já as temperaturas do injetor e do transferline foram de 280°C e a do íon source de 270°C. Para a análise de espectroscopia de massa foi utilizado o monitoramento de reação múltipla, com a fragmentação ocorrendo por impacto de elétrons em 70 eV. O tempo da análise totalizou 33 minutos por amostra.

Os padrões utilizados assim como os solventes padrão HPLC foram adquiridos na Sigma Aldrich.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações dos contaminantes emergentes tiveram alta variação entre as coletas. Os compostos paracetamol, cetoprofeno, diclofenaco, ibuprofeno, AAS, AS, naproxeno e os hormônios E1, EE2 e E2, quantificados através da cromatografia líquida, ficaram abaixo do limite de quantificação (LQ) e de detecção (LD) dos métodos na primeira coleta na matriz aquosa (TABELA 3.2). Na segunda coleta foi encontrado naproxeno no ponto IT4, com concentração de 206,9 ng L^{-1} . O diclofenaco foi detectado nos pontos IT1, IT2 e CE, nas concentrações de 419,2 ng L^{-1} , 183 ng L^{-1} e 227,4 ng L^{-1} , respectivamente, valores que podem ser considerados altos. Kramer (2012), encontrou concentrações de até 61 ng L^{-1} de diclofenaco no rio Belém e de até 285 ng L^{-1} no rio Iguaçu, nas proximidades da RMC, regiões que recebem despejo de esgoto contínuo. Na terceira coleta, foram quantificados os compostos ibuprofeno, AAS, AS, naproxeno e os hormônios E1, EE2 e E2 (FIGURA 3.2). O ibuprofeno foi encontrado em 86% dos pontos amostrais, com concentrações variando de 441,5 ng L^{-1} no ponto IT4 a 1466,3 ng L^{-1} no IT2. Os compostos paracetamol e cetoprofeno não foram encontrados em nenhum período.

Torres et al. (2015) encontraram concentrações de EE2 de até 150 ng L^{-1} em rios destinados ao abastecimento no sudeste do Brasil, concentração similar a encontrada no ponto IT2, durante a terceira coleta. O mesmo estudo detectou concentrações de 14 ng L^{-1} de E1 nesses rios, concentrações inferiores as encontradas nesse estudo. Machado et al. (2014) encontraram concentrações de EE2 de até 2820 ng L^{-1} no rio Iguaçu e de até 1970 ng L^{-1} de E2 no rio Itaqui, concentrações superiores as encontradas nesse estudo.

TABELA 3.2 – LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES EM MATRIZ AQUOSA (IDE, 2014*; MIZUKAWA, 2016**)

Composto	LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)
Paracetamol	4,4**	14,7**
Cetoprofeno	5,0*	16,6*
Diclofenaco	8,6**	28,71**
AAS	36,1*	120,4*
AS	33,7*	112,5*
Naproxeno	9,5*	31,6*
E1	25,4*	89,0*
EE2	48,2*	160,7*
E2	25,4*	84,8*
Ibuprofeno	32,6**	108,6**
Metilparabeno	7,3**	24,5**
Etilparabeno	4,02**	13,4**
Propilparabeno	7,2**	24,1**
Butilparabeno	7,5**	24,9**
Triclosan	6,9**	22,9**
Fenofibrato	11,9**	39,7**

Carmona; Andreu e Picó (2014), detectaram concentrações de ibuprofeno, diclofenaco, AS e naproxeno em rios destinados ao abastecimento na Espanha em concentrações de 830 ng L⁻¹, 49 ng L⁻¹, 70 ng L⁻¹ e 278 ng L⁻¹, respectivamente. Em estudos no rio Atuba, que se localiza na mesma bacia que os rios alvo desse estudo, Ide (2014) detectou concentrações de AAS de até 18700 ng L⁻¹. Nesse mesmo estudo foram detectadas concentrações de até 1180 ng L⁻¹ de AS, 180 ng L⁻¹ de naproxeno e 395 ng L⁻¹ de fenofibrato. Já Mizukawa (2016) detectou concentrações de ibuprofeno no mesmo rio em concentrações de até 9720 ng L⁻¹. O rio Atuba está localizado próximo aos rios estudados, porém na margem oposta do rio Iguaçu e recebe um constante aporte de efluentes domésticos.

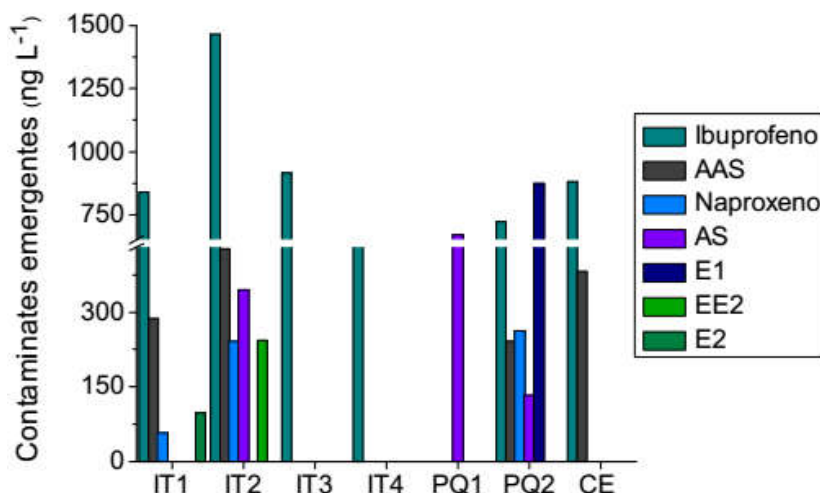


FIGURA 3.2 – CONCENTRAÇÕES DOS CONTAMINANTES EMERGENTES EM ÁGUAS SUPERFICIAIS ANALISADOS POR CROMATOGRAFIA LIQUIDA DURANTE A TERCEIRA COLETA. IT: RIO ITAQUI; PQ: RIO PEQUENO; CE: CANAL EXTRAVASOR.

Dos compostos analisados por cromatografia gasosa, os parabenos ocorreram em águas superficiais em 89% dos pontos amostrais, sendo que o metilparabeno teve as maiores concentrações médias, variando de $27,4 \text{ ng L}^{-1}$, no ponto CE na primeira coleta, a $1852,2 \text{ ng L}^{-1}$, em PQ1 na terceira coleta. O etilparabeno não foi detectado na primeira coleta em águas superficiais, porém foi detectado em todos os pontos nas demais coletas, excetuando-se o ponto PQ1 (FIGURA 3.3). O metilparabeno é um dos parabenos mais utilizados, principalmente devido sua maior solubilidade em água, e está sendo detectado com frequência em águas superficiais (HAMAN et al., 2015), o elevado consumo desse composto pode explicar sua presença em todos os pontos amostrais.

O fenofibrato foi detectado na matriz aquosa na primeira e terceira coletas, sendo que na última coleta as concentrações ficaram abaixo do limite de quantificação do método. Na primeira coleta, no entanto, foram encontradas concentrações de até $1602,2 \text{ ng L}^{-1}$ desse composto. O triclosan foi encontrado em todos os pontos amostrais, com concentrações variando de $45,9 \text{ ng L}^{-1}$, no ponto IT4 na terceira coleta, a $1070,6 \text{ ng L}^{-1}$ em IT3 na primeira coleta. Para maior detalhamento sobre as concentrações dos compostos na matriz aquosa verificar os ANEXOS 13, 14 e 15.

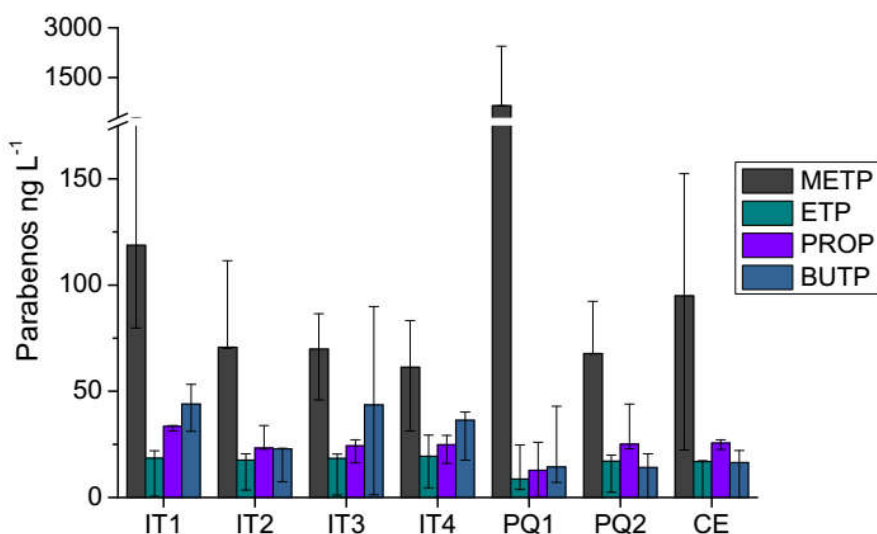


FIGURA 3.3 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS E OS VALORES DE MÁXIMO E MÍNIMO DOS PARABENOS ENTRE AS COLETAS. IT: RIO ITAQUI; PQ: RIO PEQUENO; CE: CANAL EXTRAVASOR.

Os compostos ibuprofeno, EE2, naproxeno e AAS foram positivamente correlacionados com a presença de nitrito no ambiente ($r=0,69$; $0,48$; $0,44$; $0,43$, respectivamente). O nitrito é a forma mais instável do nitrogênio no meio, e sua presença normalmente está relacionada à entrada recente de efluentes domésticos no ambiente. Essas correlações, portanto, indicam que os contaminantes podem estar chegando ao meio por fontes pontuais com o despejo de efluentes diretamente nos corpos d'água.

As concentrações dos nutrientes podem ser observadas na TABELA 3.3. As menores concentrações médias de N-amoniacoal, nitrito e nitrato ocorreram no ponto PQ1, localizado em uma região de proteção ambiental, o que sugere uma menor interferência antrópica na região. Apesar dos nutrientes indicarem um ambiente preservado, foram detectadas concentrações de contaminantes emergentes, como o metilparabeno e o AS na região.

TABELA 3.3 – MÉDIA E DESVIO PADRÃO ENTRE AS COLETAS DAS CONCENTRAÇÕES DE NUTRIENTES EM ÁGUAS SUPERFICIAIS EM mg L^{-1}

Pontos	N-Amoniacoal	Nitrito	Nitrato	Ortofosfato
IT1	$0,136 \pm 0,07$	$0,06 \pm 0,04$	$0,478 \pm 0,57$	$0,004 \pm 0,004$
IT2	$0,524 \pm 0,34$	$0,17 \pm 0,16$	$0,731 \pm 0,83$	$0,037 \pm 0,02$
IT3	$0,451 \pm 0,29$	$0,18 \pm 0,18$	$0,607 \pm 0,64$	$0,042 \pm 0,03$
IT4	$0,024 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,33$	$2,602 \pm 4,24$	$0,027 \pm 0,02$
PQ1	$0,001 \pm 0,002$	$0,003 \pm 0,002$	$0,326 \pm 0,44$	$0,001 \pm 0,001$
PQ2	$0,147 \pm 0,04$	$0,03 \pm 0,03$	$0,392 \pm 0,56$	$0,011 \pm 0,001$
CE	$0,047 \pm 0,03$	$0,05 \pm 0,04$	$0,392 \pm 0,50$	$0,014 \pm 0,01$

Nota: os valores das concentrações em cada coleta podem ser verificados nos ANEXOS 1, 2 e 3.

O metilparabeno foi detectado em 96% das amostras de sedimento (FIGURA 3.4). As maiores concentrações ocorreram na segunda coleta nos pontos IT4 (103,2 ng g⁻¹) e PQ1 (87,6 ng g⁻¹). Apesar desses pontos apresentarem altas concentrações de metilparabeno, os demais parabenos foram detectados em apenas 3% dos pontos amostrais, sendo representados apenas pelo etilparabeno no ponto IT1, na primeira coleta, e PQ1, na segunda coleta. Na primeira coleta a concentração de etilparabeno ficou abaixo do limite de detecção do método (TABELA 3.4) enquanto na segunda coleta foi encontrada uma concentração de 93 ng g⁻¹ desse composto. Liao et al. (2013) sugere que, apesar do uso elevado desses compostos, eles são rapidamente degradados no ambiente aquático, não sendo acumulados no sedimento. Essa rápida degradação pode explicar a presença dos parabenos em 89% dos pontos amostrais na matriz aquosa e a baixa quantificação no sedimento.

Carmona; Andreu e Picó (2014) detectaram uma concentração de 476 ng g⁻¹ de metilparabeno no sedimento, sendo que as concentrações encontradas nesse estudo estão acima das concentrações encontradas em áreas destinadas para o abastecimento em outros países, tanto na matriz aquosa como no sedimento.

TABELA 3.4 – LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES NO SEDIMENTO (KRAMER, 2016)

Composto	LD (ng g ⁻¹)	LQ (ng g ⁻¹)
Diclofenaco	16,0	55,0
AAS	1,0	3,0
AS	6,0	19,0
Naproxeno	6,0	19,0
E1	3,0	10,0
EE2	5,0	17,0
E2	3,0	9,0
Ibuprofeno	14,0	47,0
Metilparabeno	4,0	14,0
Etilparabeno	7,0	23,0
Propilparabeno	12,0	39,0
Butilparabeno	23,0	77,0
Triclosan	77,0	256,0
Fenofibrato	12,0	39,0

O HFS sintético, etinilestradiol, foi o segundo composto mais frequente no sedimento, encontrado nos pontos IT1, IT2 e PQ2 (FIGURA 3.5). Suas concentrações variaram de 18,5 ng g⁻¹, no ponto PQ2 da última coleta, a 808,2 ng g⁻¹ no ponto IT2, na primeira coleta. O estradiol, hormônio produzido por diversos organismos vertebrados, foi encontrado em concentrações de 28,7 ng g⁻¹ no ponto IT2 na segunda coleta e 155,9 ng g⁻¹, no ponto IT3 na primeira coleta. Estudos ecotoxicológicos demonstraram que baixas concentrações (de 5,14 ng g⁻¹) de estradiol já podem afetar embriões de peixe e bactérias (LEI et al., 2015; SCHULZE-SYLVESTER et al., 2016). A estrona não foi detectada em nenhuma coleta.

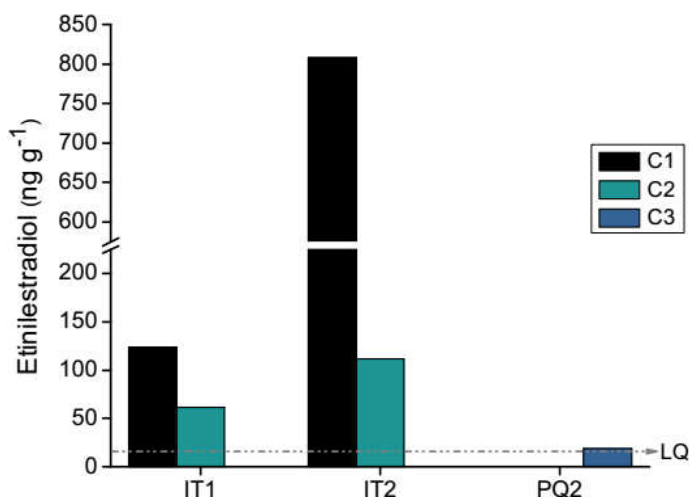


FIGURA 3.4 – CONCENTRAÇÃO DE ETINILESTRADIOL NO SEDIMENTO DURANTE O PERÍODO AMOSTRAL. IT: RIO ITAQUI; PQ: RIO PEQUENO. LQ: LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO

O AAS foi encontrado no ponto IT4 nas concentrações de 25 ng g⁻¹ na primeira coleta e 57,4 ng g⁻¹ na terceira coleta, e no ponto IT a 11 ng g⁻¹ na segunda coleta. Já o AS foi detectado apenas na primeira coleta nos pontos IT2 e IT4 nas concentrações de 63,2 ng g⁻¹ e 123,7 ng g⁻¹, respectivamente. O naproxeno foi detectado em todas as coletas, porém abaixo do limite de quantificação. O cetoprofeno foi encontrado nas concentrações de 7,4 ng g⁻¹ no ponto IT4 na primeira coleta e 13,4 ng g⁻¹ no ponto PQ1 na terceira coleta. As concentrações de paracetamol, diclofenaco, ibuprofeno, triclosan e fenofibrato no sedimento estavam abaixo do limite de detecção e quantificação em todos os pontos das coletas. Para maior detalhamento sobre as concentrações dos compostos no sedimento verificar os ANEXOS 17, 18 e 19.

As baixas concentrações ou a ausência desses compostos no sedimento estão provavelmente associadas às suas características hidrofílicas, assim maiores concentrações desses compostos são esperadas na matriz aquosa. Koumaki;

Mamais e Noutsopoulos (2017) sugerem que a biotransformação de compostos como o ibuprofeno, naproxeno, cetoprofeno e diclofenaco é o principal mecanismo de remoção dos mesmos no meio, sendo a hidrólise e a sorção no sedimento praticamente insignificantes na remoção desses compostos.

As características granulométricas também podem ter influenciado na concentração desses compostos. Análises de correlações simples mostraram que o diâmetro médio dos grãos esteve positivamente correlacionado com a presença de AAS no sedimento ($r=0,682$), assim como do AS, cetoprofeno e E2 ($r=0,57$, $r=0,41$ e $r=0,25$, respectivamente). O metilparabeno foi positivamente correlacionado com a porcentagem de sedimentos finos ($r=0,48$). Essas correlações demonstraram que além do aporte constante de contaminantes no meio as características granulométricas podem ser decisivas para o seu acúmulo no sedimento.

TABELA 3.5 – VARIAÇÃO MÉDIA E DESVIO PADRÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE NITROGÊNIO TOTAL (NT), FÓSFORO TOTAL (PT) E DAS CARACTERÍSTICAS GRANULOMÉTRICAS

Pontos	NT (mg g ⁻¹)	PT (mg g ⁻¹)	COT (mg g ⁻¹)	%	Diâmetro (µm)
IT1	1,859 ± 2,16	0,047 ± 0,01	8,2 ± 5,4	36,4 ± 18	17,21 ± 7,1
IT2	3,119 ± 3,09	0,053 ± 0,02	26,3 ± 13	51,8 ± 28	10,46 ± 5,5
IT3	4,815 ± 4,19	0,056 ± 0,01	25,4 ± 25,7	14,9 ± 3	33,23 ± 3,9
IT4	0,765 ± 0,76	0,014 ± 0,01	7,3 ± 7,2	12,5 ± 8	43,11 ± 21,4
PQ1	3,214 ± 3,04	0,038 ± 0,006	31,5 ± 20,1	53,7 ± 11	10,02 ± 2,6
PQ2	1,644 ± 1,58	0,028 ± 0,02	8,7 ± 2,2	50,2 ± 5	9,03 ± 1,9
CE	2,094 ± 1,67	0,022 ± 0,01	17,0 ± 7,7	74,9 ± 20	6,72 ± 2,6

(%) porcentagem de sedimentos finos e diâmetro médio dos grãos

Nota: as características do sedimento em cada coleta podem ser verificadas no ANEXO 16.

Sedimentos com diâmetro de grãos maiores tendem a adsorver menos compostos, o que pode explicar as baixas concentrações tanto de nutrientes como de contaminantes emergentes no ponto IT4, ponto com maior tamanho médio de grãos (TABELA 3.5). Quanto aos nutrientes no sedimento, as maiores concentrações médias de nitrogênio e fósforo totais ocorreram no ponto IT3, enquanto as de carbono orgânico total ocorreram no ponto PQ1 (TABELA 3.5).

3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Do total de 14 contaminantes emergentes detectados neste trabalho tanto na matriz aquosa como no sedimento, apenas 2 estiveram abaixo de limites de detecção, sendo que ibuprofeno, naproxeno, AS e EE2 apresentaram concentrações relativamente elevadas para rios com potencial de abastecimento. O composto mais encontrado foi o metilparabeno, sendo encontrado numa frequência de 86% em águas superficiais e 96% no sedimento. O metilparabeno é um

conservante muito utilizado e sua presença em áreas de mananciais é preocupante uma vez esse composto tem se provado tóxico para o ambiente, podendo afetar organismos base de cadeia alimentar, gerando um desequilíbrio ecológico. A matriz aquosa apresentou o maior número de compostos (triclosan, ibuprofeno, naproxeno, AAS, AS, fenofibrato, E1, EE2, E2 e parabenos), que nem sempre coincidiram com os compostos quantificados no sedimento (cetoprofeno, AAS, AS, E2, EE2 e etilparabeno). É provável que a maior diversidade de compostos na matriz aquosa seja uma consequência intrínseca à natureza hidrofílica dos compostos estudados.

Mesmo encontrados em baixas concentrações em sua maioria, a mera presença desses compostos nesses rios indica uma crescente pressão antrópica na região e sugere que sua utilidade para fins de abastecimento público seja questionável. Essa pressão pode aumentar as concentrações de compostos potencialmente tóxicos no meio e, consequentemente, diminuir a qualidade da água. Recomenda-se mais testes toxicológicos com o uso de organismos de vários níveis tróficos para o estabelecimento de eventual biomagnificação e de limites de concentração aceitáveis antes do uso e consumo da água, principalmente para os emergentes ibuprofeno, naproxeno e parabenos, de efeitos ainda praticamente desconhecidos sobre a fauna aquática. O monitoramento contínuo dessas áreas com base nas concentrações iniciais detectadas neste estudo poderia prevenir a diminuição da qualidade das águas e manter o equilíbrio do ecossistema na região, uma vez que ainda não existem leis que definam as quantidades máximas que podem ser encontradas em ambientes de água doce.

CAPITULO 4: AVALIAÇÃO DA QUALIDADE AMBIENTAL DOS MANANCIAIS COM O USO DE INDICADORES DA ÁGUA E DA MACROFAUNA BÊNTICA

RESUMO

A presença de contaminantes emergentes em ambientes aquáticos destinados ao abastecimento público ameaça direta e indiretamente o funcionamento dos ecossistemas. Com o objetivo de determinar a presença desses compostos no meio e avaliar respostas da macrofauna bêntica a possíveis gradientes de contaminação, foram amostrados sete pontos distribuídos ao longo de três rios de mananciais, rio Itaqui, rio Pequeno e Canal Extravasor, em três campanhas amostrais, na bacia do Alto Iguaçu, SE do Brasil. Foram detectadas concentrações na água de compostos como triclosan, fenofibrato e ibuprofeno, em concentrações de até 1070,6 ng L⁻¹, 1602,2 ng L⁻¹ e 1466,3 ng L⁻¹, respectivamente. Os parabenos foram detectados tanto na água como no sedimento, sendo o metilparabeno encontrado em concentrações de até 103,2 ng g⁻¹ no sedimento, quantidade essa já encontrada em corpos d'água fortemente urbanizados. Uma análise de redundância (RDA) feita para correlacionar padrões de distribuição e abundância da fauna bêntica com os diversos contaminantes encontrados mostrou relações positivas entre grupos taxonômicos indicadores de estresse e alguns dos contaminantes emergentes, como ibuprofeno e etinilestradiol. A análise também revelou dois padrões ambientais distintos entre os rios, sendo que um deles apresentou um gradiente de contaminação maior que os demais rios analisados. Este trabalho fornece direcionamentos essenciais a planos de gestão de compostos emergentes em águas continentais nacionais, inexistentes até o presente.

Palavras-chave: contaminantes emergentes, macrofauna bêntica, bioindicadores, águas de abastecimento

ABSTRACT

The presence of emerging contaminants in aquatic environments intended for public supply directly and indirectly threatens the functioning of ecosystems. In order to determine the presence of these compounds in the environment and to evaluate responses of the benthic macrofauna to possible contamination gradients, seven points were sampled distributed along three rivers of springs in three sampling campaigns, in the Upper Iguaçu Basin, Brazil. Water concentrations of compounds such as triclosan, fenofibrate and ibuprofen in concentrations of up to 1070.6 ng L⁻¹, 1602.2 ng L⁻¹ and 1466.3 ng L⁻¹, respectively, were detected. Parabens were detected in both water and sediment, with methylparaben being found in concentrations up to 103,2 ng g⁻¹ in the sediment, which is already found in heavily urbanized bodies of water. A redundancy analysis (RDA) to correlate patterns of distribution and abundance of benthic fauna with the various pollutants found showed positive relationships between taxonomic groups that indicate stress and some of the emerging pollutants such as Ibuprofen and ethinylestradiol. The analysis also revealed two distinct environmental patterns among the rivers, one of which presented a higher contamination gradient than the other rivers analyzed. This work provides essential guidance for management plans for emerging compounds in national inland waters, nonexistent to the present.

Keywords: emerging contaminants, benthic macrofauna, bioindicators, water supply

4.1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias e produtos para atender as demandas do aumento populacional levou a um massivo aumento no número de compostos químicos nos corpos d'água, e consequentemente, a um crescente número de compostos identificados com potencial risco aos organismos aquáticos (BOLONG et al., 2009). Entre esses novos compostos estão os poluentes chamados de contaminantes emergentes, termo que se refere a qualquer composto químico, sintético ou natural, recente ou não no meio, detectados em função do avanço das tecnologias analíticas (FARRÉ et al., 2008; KUSTER et al., 2008; MONS et al., 2013).

Entre esses compostos encontram-se, por exemplo, fármacos e produtos de higiene pessoais (PHPs) como antidepressivos, bactericidas, analgésicos e conservantes; além dos desreguladores endócrinos (EDCs), substâncias capazes de alterar as funções hormonais e a síntese de esteróides em organismos aquáticos (BOTTONI; CAROLI; CARACCIOLO, 2010; SAUVÉ; DESROSIERS, 2014). Esses compostos e seus metabólitos são geralmente liberados no ambiente aquático por fontes pontuais, principalmente de medicamentos excretados e/ou diretamente descartados na rede de esgotos domésticos e hospitalares, em aterros com vazamentos e áreas de aquicultura, além da disposição ilegal e não controlada de drogas (BOTTONI; CAROLI; CARACCIOLO, 2010; MUÑOZ et al., 2010; PAL et al., 2010; BEHERA et al., 2011; BROZINSKI et al., 2013).

Após a entrada no ambiente aquático pouco se sabe sobre o destino e efeitos desses compostos, uma vez que possuem estruturas moleculares diversificadas, que por sua vez reagem de maneiras distintas. Uma vez no ambiente esses compostos podem sofrer degradação microbiana ou fotodegradação, adsorção ao sedimento ou à matéria em suspensão, entre outros processos (LÖFFLER et al., 2005; PAL et al., 2010; ARCHER et al., 2017). Além disso, a remoção desses compostos nas estações de tratamento de esgoto (ETEs) convencionais muitas vezes não é eficiente (NAKADA et al., 2006; MACHADO, 2010; LI et al., 2016) e uma parte significativa dos compostos não-degradados tende a permanecer na fase aquosa (CARBALLA et al., 2007).

Os fármacos estão entre os compostos com maior potencial de toxicidade, uma vez que são especificamente produzidos para serem bioativos em baixas concentrações. Entre os fármacos, os antiinflamatórios não esteroidais estão entre o

grupo de compostos mais utilizados atualmente, sendo que o naproxeno, o ibuprofeno e o diclofenaco são os mais encontrados em águas superficiais (SELKE et al., 2010; KOSMA; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2014; CARACCILO; TOPP; GRENNI, 2015; ESLAMI et al., 2015). Além desses, outros como o ácido acetilsalicílico, ácido salicílico, paracetamol e cetoprofeno também estão sendo detectados (PAL et al., 2010; GRACIA-LOR; SANCHO; HERNÁNDEZ, 2011; GARCÍA et al., 2013; KOSMA; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2014).

Estudos ecotoxicológicos realizados com esses compostos demonstraram que alguns metabólitos podem ser mais tóxicos do que o princípio ativo, como é o caso do naproxeno e do paracetamol (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006; STRAUB; STEWART, 2007; GRUNG et al., 2008; GINEBREDÁ et al., 2010; KOSMA; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2014; LUCERO et al., 2015).

O ácido acetilsalicílico demonstrou efeitos agudos e crônicos em testes ecotoxicológicos apenas em concentrações muito altas (MARQUES; ABRANTES; GONÇALVES, 2004a). No entanto, seu metabólito, o ácido salicílico, pode afetar a reprodução e crescimento de pequenos crustáceos (MARQUES; ABRANTES; GONÇALVES, 2004b) e ter efeito agudo sobre larvas de peixes (FARRÉ et al., 2008).

Outros antiinflamatórios como o cetoprofeno e o diclofenaco podem ser potencialmente tóxicos para bactérias, e terem efeitos crônicos em peixes e invertebrados (FERRARI et al., 2003; HERNANDO et al., 2006; ZHANG; GEIßEN; GAL, 2008; RIBEIRO et al., 2015) e o ibuprofeno foi tóxico para algas e invertebrados (FERRARI et al., 2003; GINEBREDÁ et al., 2010). Outra classe de fármacos, os reguladores lipídicos, pode causar danos à biota; o fenofibrato, por exemplo, que pode afetar o sistema endócrino de peixes e anfíbios (KLIEWER et al., 1997; RUYTER et al., 1997; FENT; WESTON; CAMINADA, 2006).

Os parabenos são compostos com ação antifúngica e antimicrobiana, usados como conservantes de produtos farmacêuticos, cosméticos e alimentos. Esses compostos foram detectados tanto na matriz aquosa quanto no sedimento (GARCÍA et al., 2013; KOSMA; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2014; HAMAN et al., 2015; LI et al., 2016; MIZUKAWA, 2016; SANTOS et al., 2017). Estudos toxicológicos com parabenos demonstraram baixa toxicidade aguda em pesquisas realizadas *in vivo* em animais de laboratório e a medida que o comprimento da cadeia carbônica aumenta a toxicidade diminui (SONI; CARABIN; BURDOCK, 2005).

Bazin et al. (2010) encontraram valores de CL_{50} para metil- e etilparabenos três vezes maior que para o benzilparabeno, em diversos grupos tróficos. No entanto, ainda não existem informações de efeitos crônicos dos parabenos em ambientes aquáticos (BRAUSCH; RAND, 2011).

Os produtos de higiene pessoal (PHP), diferente dos fármacos, são compostos de uso externo e, portanto, não estão sujeitos a mudanças metabólicas, entrando inalterados nos ecossistemas aquáticos (TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004). O triclosan é um dos PHPs mais encontrados em águas superficiais (DUSSAULT et al., 2008; BRAUSCH; RAND, 2011; KOSMA; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2014). Esse composto tende a se acumular no sedimento e nos organismos devido sua baixa solubilidade na água, e pode afetar a sobrevivência e o crescimento de invertebrados (BRAUSCH; RAND, 2011; VON DER OHE et al., 2012; HAMAN et al., 2015; LI et al., 2016). Além disso, esse composto pode absorver radiação solar e sofrer fotodegradação, gerando subprodutos clorados e dioxinas (RAIMUNDO, 2011; KLIEGMAN et al., 2013). Devido sua toxicidade o uso desse composto foi proibido pela *Food and Drug Administration* (FDA) nos Estados Unidos em 2016.

Os hormônios sexuais femininos (HSF) são compostos esteroidais biologicamente ativos, sintéticos ou naturais, que podem influenciar o sistema hormonal e ciclos reprodutivos de diversos organismos, sendo considerados desreguladores endócrinos (EDC) (DAXENBERGER, 2002; GHISELLI; JARDIM, 2007; DINIZ et al., 2010; WIJEKOON et al., 2013; TORRES et al., 2015). Esses compostos são rapidamente absorvidos pelo organismo, metabolizados no fígado e eliminados diariamente pela urina, sendo constantemente lançados no ambiente (CHAMPE; HARVEY; FERRIER, 2006; RAIMUNDO, 2007). Por serem compostos orgânicos hidrofóbicos, com baixa volatilidade, o sedimento é um compartimento importante na redução das concentrações dessas substâncias na fase aquosa (ARAÚJO, 2006). Entre os HSF naturais podemos citar o estradiol e a estrona que são compostos que despertam maior preocupação; e entre os sintéticos o etinilestradiol (RAIMUNDO, 2011; WIJEKOON et al., 2013; IDE, 2014; MIZUKAWA, 2016).

Os esteróis, tanto de origem humana/animal como de vegetais, possuem características hidrofóbicas como os HSFs, estando presentes em grandes quantidades nos sedimentos. Diversos autores sugerem o uso desses esteróis como

biomarcadores, principalmente, devido à sua especificidade, natureza hidrofóbica e longo tempo de resistência no meio ambiente (MUDGE; DUCE, 2005; BUJAGIĆ et al., 2016; MIZUKAWA, 2016).

Os esteróis podem ser utilizados como indicadores da contribuição antrópica da matéria orgânica, bem como para a diferenciação entre as fontes da matéria fecal. Além disso, os esteróis podem indicar a carga cumulativa da poluição fecal e apontar para a contaminação do ambiente a longo prazo (TAKADA; EGANHOUSE, 1998; MACHADO et al., 2014). Existem várias espécies de esteróis, sendo que o coprostanol, produzido principalmente no intestino de mamíferos por redução microbiana do colesterol, tem sido utilizado frequentemente para a avaliação da poluição por efluentes domésticos no meio ambiente (CARREIRA; WAGENER; READMAN, 2004; MIZUKAWA, 2016). Esteróis como colestanol e epicoprostanol, também tem origem exclusivamente fecal, enquanto outros como o colesterol, sitosterol e estigmasterol são majoritariamente de fontes naturais (MUDGE; BEBIANNO, 1997).

No entanto, a presença de determinados esteróis sozinhos não é suficiente para se determinar a origem ou grau de contaminação local, sendo que foram propostas diferentes razões entre determinadas formas de esteróis para esse fim (GRIMALT et al., 1990; TAKADA et al., 1994; MUDGE; SEGUEL, 1999; ZHANG; WANG; QI, 2008; BUJAGIĆ et al., 2016; FRENA et al., 2016).

A pressão antrópica exercida sobre os ambientes aquáticos afeta diretamente seus organismos, com efeitos reconhecidos sobre a composição de espécies, a abundância e o comportamento dos indivíduos, sua produtividade e função no ecossistema. As mudanças físicas e químicas podem atuar como filtros ambientais, selecionando as espécies que habitam determinados ambientes (ROQUE et al., 2010). A heterogeneidade de respostas da fauna, principalmente pelas diferentes sensibilidades dos táxons, grupos funcionais ou comunidades, permite que sua presença, quantidade e distribuição no ambiente indiquem níveis de impactos. Esses indivíduos ou grupos são chamados de bioindicadores (QUEIROZ; SILVA; STRIXINO, 2008; ZHOU et al., 2008).

Os bioindicadores de qualidade da água são menos específicos que os indicadores físicos e químicos. No entanto, devido à capacidade dos organismos de reagir ao efeito de uma ampla gama de estressores e não somente a um fator único, esses indicadores respondem a estressores em sinergia, de alta imprevisibilidade e

complexidade de determinação (QUEIROZ; SILVA; STRIXINO, 2008; MUGNAI; NESSIMIAN; BAPTISTA, 2010). A fauna ainda possui uma grande diversidade ecológica e fisiológica que permite indicar diferentes condições, tendo a capacidade de expressar efeitos cumulativos por diferentes fatores e ainda de integrar modificações ao longo do tempo. Outra vantagem é que os bioindicadores permitem a avaliação da qualidade da água *in loco* através do uso de organismos teste, além de serem rápidos e eficientes. A amostragem, na maior parte dos casos, requer um aparato de coleta de baixo custo e de fácil logística e manuseio (QUEIROZ; SILVA; STRIXINO, 2008).

O uso da fauna como ferramenta para o monitoramento da qualidade ambiental e proteção de corpos hídricos tem se tornado cada vez mais comum, sendo que vários índices foram desenvolvidos para facilitar a comunicação entre os órgãos gestores e a comunidade acadêmica (BEM, 2015). No Brasil, o uso de bioindicadores é sustentado pela Lei 9433/97, que possui o preceito de “considerar que a saúde e o bem-estar humanos, bem como o equilíbrio ecológico aquático, não devem ser afetados como consequência da deterioração da qualidade das águas”. Nesse contexto, a macrofauna bêntica tem sido amplamente utilizada, principalmente por habitar o sedimento de fundo, apresentar diferentes graus de tolerância a gradientes de poluição e possuir ciclo de vida relativamente longo (EGRES et al., 2012; LEITE et al., 2014; BEM et al., 2015). Além disso, por possuir mobilidade limitada a macrofauna responde a entrada de poluentes ao longo do tempo, estando diretamente em contato com compostos lipofílicos adsorvidos pelos sedimentos (QUEIROZ; SILVA; STRIXINO, 2008).

Os macroinvertebrados de água doce são fundamentais para a manutenção dos serviços dos ecossistemas aquáticos, sendo elo importante na base das cadeias alimentares e fundamental na degradação da matéria orgânica e na ressuspensão de nutrientes. Ao se alimentarem, esses organismos fragmentam a matéria orgânica, diminuindo o tamanho das partículas, propiciando assim um aumento das taxas de decomposição do material orgânico (CUMMINS, 1973; ESTEVES, 2011; NICACIO; JUAN, 2015). Em adição, a bioturbação promovida pelos macroinvertebrados, que consiste em processos de transporte direto ou indireto pela atividade e movimentação, também afetam a matriz de sedimento. Estes processos incluem tanto retrabalhamento das partículas e ventilação dos tubos, com penetração do

oxigênio no sedimento e a liberação de nutrientes para a coluna d'água (KRISTENSEN et al., 2012).

Dentre os organismos mais utilizados como indicadores, estão os oligoquetas, cuja presença está diretamente associada à nutrição e disponibilidade de alimento. Muitas espécies se utilizam de sedimentos ricos em matéria orgânica tanto de origem autóctone com alóctone, sendo que indivíduos da subfamília Tubificinae podem tolerar condições anaeróbias por um período de tempo de um ou mais dias (CALLISTO; MORETTI; GOULART, 2001; WETZEL, 2001; SURIANI et al., 2007; MORETTO et al., 2013; JAWAIR; SALMAN; ABAID, 2014; RAFIA; ASHOK, 2014).

Os insetos aquáticos formam um dos grupos mais diversificados da comunidade bêntica, sendo muito utilizados como bioindicadores. Esses organismos são abundantes e frequentes em praticamente todos os tipos de ecossistemas aquáticos continentais. A maioria dos insetos aquáticos está associada à camada superficial do sedimento ou construindo tubos no substrato ou nas macrófitas aquáticas, troncos, rochas e folhiços (WETZEL, 2001; ESTEVES, 2011). Os grupos taxonômicos mais utilizados como indicadores, dos menos para os mais tolerantes, são Plecoptera, Ephemeroptera, Tricoptera e Diptera (família Chironomidae) (CALLISTO; MORETTI; GOULART, 2001; MUGNAI; NESSIMIAN; BAPTISTA, 2010).

Dentre os Dipteras, os organismos pertencentes à Família Chironomidae estão entre os bioindicadores mais utilizados (WILSON; BRIGHT, 1973; CAÑEDO-ARGÜILLES et al., 2016; CORBI; TRIVINHO-STRIXINO, 2017). Os membros dessa família possuem uma importância ecológica significativa, inclusive na partição energética dos recursos, sendo muito importantes na estabilidade biótica dos ecossistemas aquáticos (FERRINGTON, 2008). Entre os gêneros de Chironomidae, os *Paracladopelma* e *Parametriocnemus* são indicadores de boa qualidade ambiental, enquanto os gêneros *Chironomus*, *Polypedilum* e *Dicrotendipes* são indicadores de enriquecimento orgânico (CALLISTO; MORETTI; GOULART, 2001; ADRIAENSSENS et al., 2004).

Os hirudíneos são bastante comuns em ambientes dulcícolas, sendo que no sudeste do Brasil foram descritas apenas duas famílias, os Glossiphoniidae e Salifidae (MUGNAI; NESSIMIAN; BAPTISTA, 2010). Os glossofonídeos são resistentes a baixos níveis de contaminação orgânica, sendo encontrados em ambientes relativamente poluídos com dejetos domésticos, porém com boa

oxigenação. A importância dos hirudíneos na produtividade de comunidades bênticas ainda não é clara, embora se saiba que seus hábitos predatórios podem influenciar significativamente a dinâmica de outras populações, especialmente dos oligoquetas (WETZEL, 2001).

Apesar de seu amplo uso em outros países e do incentivo pela legislação nacional, a avaliação da saúde dos mananciais do Iguaçu ainda pouco se beneficiou desses bioindicadores, e a sua relação com compostos emergentes amostrados *in situ* é praticamente desconhecida. Assim, os objetivos desse capítulo foram i) utilizar a macrofauna bêntica como indicadora de perturbação antrópica em rios destinados ao abastecimento de populações adjacentes; bem como ii) monitorar a entrada de fármacos, PHPs e HSF nesses rios, relacionando-os de forma multivariada com a estrutura da macrofauna bêntica.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Área de estudo

A sub-bacia hidrográfica do rio Itaquí e do rio Pequeno são importantes mananciais de abastecimento para a região metropolitana de Curitiba (RMC) (FIGURA 4.1). A sub-bacia do rio Pequeno possui uma área de drenagem de 134 km², produzindo 630 L s⁻¹ a fio d'água (ANDREOLI et al., 1999; SANTOS; KOBAYAMA, 2008). Essa sub-bacia se desenvolve em direção do rio Iguaçu, no sentido leste-oeste, sua foz encontra-se à jusante da Captação do Iguaçu, a qual foi desviada através do Canal Extravisor, para a montante. A maior parte do seu percurso está localizado na Área de Proteção Ambiental (APA) do rio Pequeno (SANTOS, 2006; CHUEH; SANTOS, 2005; SCHECHI et al., 2013).

A sub-bacia do rio Itaquí drena uma área de aproximadamente 39,80 km², com uma vazão de 118 L s⁻¹ e extensão de 49,90 km. Contava com uma estação de tratamento de esgoto desativada em 2014, localizada a montante a lagoa Itaquí. Suas nascentes se encontram em uma área de proteção ambiental (APA de Piraquara), e sua foz no Canal Extravisor (ANDREOLI et al., 1999; FARIA; TRAMARIN; LUDWIG, 2010; YAMAMOTO, 2012). A ocupação de áreas próximas ao rio Itaquí vem se intensificando nas últimas décadas, havendo a interferência do governo municipal para realocação de famílias que habitavam as áreas de inundação do rio.

O Canal Extravador construído com o objetivo de minimizar os impactos antrópicos na região de mananciais e aumentar a calha de escoamento do rio Iguaçu, se distancia de 80 a 800 m do leito principal desse rio e mede 19896m, seguindo paralelamente o rio Iguaçu até sua foz no rio Miringuava (MONTEIRO, 2006; SUDERHSA, 2007). Outra função do Canal é melhorar as condições de captação de água para a estação de tratamento de água (ETA) Iguaçu que abastece Curitiba.

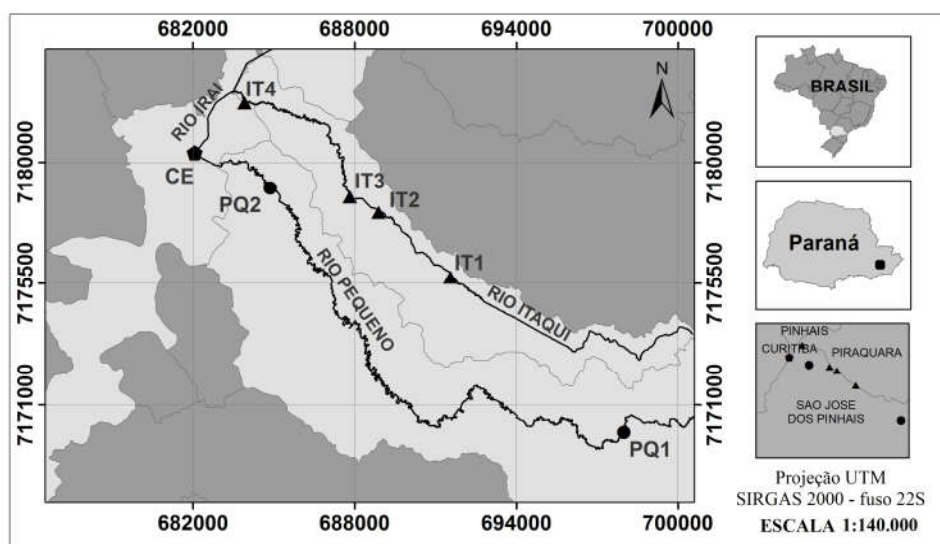


FIGURA 4.1 – MAPA DOS PONTOS AMOSTRAIS NOS RIOS PEQUENO (PQ1, PQ2), ITAQUI (IT1, IT2, IT3, IT4) E CANAL EXTRAVASOR (CE).

Amostragens

As amostragens ocorreram em quatro pontos ao longo do Rio Itaipu (IT1, IT2, IT3 e IT4), dois pontos no Rio Pequeno (PQ1, próximo as nascentes, e PQ2, a jusante da captação de água da Renault) e um ponto no Canal Extravador (CE) (FIGURA 4.1), no período de jan/16 a out/16.

A água foi coletada com uma garrafa do tipo Van Dorn de 5 L, armazenada em frascos âmbar, preservadas a 4°C e transportadas imediatamente ao laboratório, para as análises dos contaminantes emergentes e da matéria orgânica. Para as análises de nutrientes foram coletados 500 mL adicionais em uma garrafa PET, previamente descontaminada com ácido clorídrico 5%. Todos os materiais utilizados para as análises dos contaminantes emergentes foram lavados com água corrente, detergente Extran e enxaguados com água deionizada. As vidrarias volumétricas foram deixadas por aproximadamente 24 horas em solução de Extran 8% (v/v). Já

as não volumétricas utilizadas para armazenar os extratos, foram transferidas para secagem em mufla a 440°C por 2 horas conforme recomendado por Ghiselli (2006).

Para as amostragens de fauna foi utilizada uma draga de Petersen modificada (0,0180 m²), e em cada ponto foram coletadas três réplicas, distanciadas a aproximadamente um metro entre si, nas margens do rio. As amostras foram então acondicionadas em sacos plásticos e fixadas em solução de álcool etílico 70% para processamento em laboratório. Foi coletada também uma amostra de sedimento em cada ponto para as análises de nutrientes e contaminantes emergentes, com o mesmo amostrador. Em laboratório, parte do sedimento foi seco em estufa a 100°C, para as análises de fósforo, nitrogênio, e carbono orgânico totais, além de granulometria. A outra parcela do sedimento foi congelada para análises de contaminantes emergentes.

Parâmetros físicos e químicos

As metodologias usadas para medir as concentrações de nutrientes na água seguiram o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), sendo os métodos resumidos na TABELA 4.1 abaixo. O espectrofotômetro usado foi um Cary 50 Bio, da Varian. As concentrações de fósforo e nitrogênio totais no sedimento seguiram as metodologias adaptadas de Andersen (1976) e Smart et. al (1983).

TABELA 4.1 – METODOLOGIAS PARA A DETERMINAÇÃO DE NUTRIENTES NA ÁGUA

Análise	Metodologia
Ortofosfato	Método Ácido Ascórbico
Nitrito	Método Sulfalinamida
Nitrato	Método da Coluna Cd-Cu
N-amoniacoal total	Método do Fenato

A determinação da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) na água foi realizada por combustão á alta temperatura, empregando-se o equipamento TOC V-CPH da Shimadzu e a metodologia especificada pelo fabricante (SHIMADZU, 2003; BEM; DOMBROSKI, 2016). Para a leitura no TOC V-CPH, as amostras filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm de abertura, foram acondicionadas em frascos tipo âmbar, com a adição de 0,1 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado e refrigeradas a 4°C até a leitura, que ocorreu em no máximo

dois dias após a coleta das mesmas. Para a quantificação do carbono orgânico total (COT) no sedimento foram pesados aproximadamente 2,0 g de sedimento seco e adicionados 10 mL de HCl a 1 mol L^{-1} . As amostras foram então aquecidas a 150°C em chapa de aquecimento até que o HCl fosse completamente seco. Foram então pesados 0,2 g de sedimento no amostrador sólido do TOC V-CPH, que foi transferido para o forno a 1000°C . O carbono foi quantificado pelo NDIR, através do método proposto pelo fabricante do equipamento (SHIMADZU, 2003).

As análises granulométricas foram realizadas no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) utilizando o método de difração a laser. O equipamento utilizado foi o granulômetro a laser da marca Microtrac, modelo S3500, meio de água deionizada.

Extração dos contaminantes emergentes e análise cromatográfica

Para a extração dos contaminantes emergentes na água foi utilizado o método proposto por Ide (2014) que consiste na filtração de 1 litro de amostra em membrana de acetato de celulose de $0,45\text{ }\mu\text{m}$ de abertura. Após a filtração, as amostras tiveram seu pH ajustado para 3,0 por meio da adição de ácido clorídrico 6 mol L^{-1} . Em seguida, passaram por cartuchos de extração em fase sólida (Agilent SampliQ 1.000 mg - C18 de 6 mL), previamente condicionados com 6 mL de hexano, 6 mL de acetona, 6 mL de metanol e 6 mL de água ultrapura acidificada a pH 3,0, respectivamente, acoplados a um manifold conectado a uma bomba de vácuo.

A extração e concentração foram realizadas sob vácuo por meio da fixação dos cartuchos, com passagem na vazão entre 6 e 8 mL/min . A eluição da amostra foi realizada com a adição de 6 mL de acetonitrila e 6 mL de acetona. O eluato obtido foi evaporado em rotaevaporador a 40°C e redissolvido em 1,0 mL de acetonitrila, com auxílio de ultrassom, para completa redissolução. O extrato obtido foi armazenado a -4°C e protegido da luz, até a análise cromatográfica. Uma alíquota do extrato foi separada para as análises por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, em inglês High Performance Liquid Chromatography (HPLC) e outra para análise no Cromatógrafo à Gás acoplada à espectrometria de massas operando no modo *tandem* (CG-MSMS).

A extração dos contaminantes emergentes no sedimento foi realizada adaptando a metodologia descrita por Martin et al. (2010). O sedimento utilizado

para extração dos emergentes foi previamente congelado e depois seco em um liofizador. Foram realizadas três extrações sucessivas com dois solventes, sendo as duas primeira com 5 mL de metanol e a última com 2 mL de acetato de etila, em 1 g do sedimento seco. Após cada adição de solvente as amostras foram sonificadas por 16 minutos, e posteriormente centrifugadas por um período de 20 minutos a 3600 rpm. O sobrenadante acumulado foi rotaevaporado até secagem a uma temperatura de 40°C. Para a reconstituição da amostra foi adicionado 1 mL de metanol. As amostras foram avolumadas para 250 mL com água ultra pura acidificada com ácido clorídrico 6 mol L⁻¹ a um pH de 3,0. Para a extração em fase sólida foram seguidos os mesmos procedimentos proposto por Ide (2014).

Para a determinação cromatográfica dos contaminantes emergentes, tanto em água como nos sedimentos, foram utilizadas três metodologias distintas. A primeira metodologia foi proposta por Mizukawa (2016) onde foram determinadas as concentrações de paracetamol (PARA), diclofenaco (DIC) e ibuprofeno (IBU). Para a análise desses compostos foi utilizado um HPLC da marca Agilent modelo 1260, equipado com bomba quaternária de 600 bar, com uma 56 coluna octadecilsilano (Eclipse Plus C18) com 5 µm de diâmetro de poro, 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno, e um detector com arranjo de fotodiodos, modelo 1260. Foi utilizada eluição isocrática com fase móvel composta de 75% de acetonitrila e 25% de água ultrapura acidificada a pH 3,0, a injeção da amostra foi de 5 µL a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹. Os íons monitorados foram: 210 nm (ibuprofeno) e 274 nm (paracetamol e diclofenaco). O tempo de análise de cada amostra totalizou 7 minutos.

A segunda metodologia analisou o ácido acetilsalicílico (AAS), ácido salicílico (AS), cetoprofeno (CET), naproxeno (NPX), estradiol (E2), etinilestradiol (EE2) e estrona (E1). Esta metodologia foi proposta por Ide (2014), sendo os compostos analisados no mesmo equipamento descrito acima. Neste caso foi injetado 5 µL amostra a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹. A eluição isocrática teve a composição de 1:1 de acetonitrila e água ultrapura, com pH ajustado para 3,0 na fase móvel. Os comprimentos de onda monitorados: 230 nm (AAS, AS e NPX), 254nm (CET) e 280nm (E1, EE2 e E2). O tempo de análise totalizou 12 minutos por amostra.

Para a determinação do metilparabeno (METP), etilparabeno (ETP), propilparabeno (PROP), butilparabeno (BUTP), benzilparabeno (BZP), triclosan

(TRC) e fenofibrato (FNF) foi adaptada a metodologia proposta por Mizukawa (2016). Utilizou-se cromatografia gasosa (Agilent Technologies modelo 7890A), acoplada a um espectrômetro de massa triplo quadrupolo (modelo 7000) com amostrador automático (PalSampler). Antes da injeção das amostras, as mesmas foram derivatizadas, com a adição de 50 μL de N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA). Após foram secas em estufa a 60°C por 30 minutos. Em seguida foram injetados 1 μL da amostra, em modo splitless, utilizando uma coluna capilar de sílica HP-5msi 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm . O gás de arraste utilizado foi o gás hélio, injetado a um fluxo constante de 1 mL min^{-1} . A temperatura do forno programada em 3 rampas, de 100°C até 325°C em um taxa de 10°C min^{-1} , permanecendo por 1 minuto. Já as temperaturas do injetor e do transferline foram de 280°C e a do íon source de 270°C. Para a análise de espectroscopia de massa foi utilizado o monitoramento de reação múltipla, com a fragmentação ocorrendo por impacto de elétrons em 70 eV. O tempo da análise totaliza 33 minutos por amostra.

Extração dos esteróis e análise cromatográfica

A extração de esteróis, coprostanol (COP), colesterol (COLE), β -sitoesterol (SIT), epicoprostanol (ECOP), colestanona (COLA) e estigmaesterol (ESTI), seguiu a metodologia adaptada de Mater et al. (2004). Em um Becker foram pesados 10 g de sedimento seco em estufa a 40°C e adicionados 20 mL de hexano, passados no ultrassom por 20 minutos e o sobrenadante reservado. O mesmo procedimento foi repedido com 20 mL de uma mistura de hexano e diclorometano (1:1) e 20 mL de diclorometano. Os sobrenadantes foram misturados, rotaevaporados a 45°C e redissolvidos em 3 mL de hexano. A fração redissolvida passou por uma coluna cromatográfica preparada com 1 g de sílica, 1 g de alumina e 0,5 g de sulfato de sódio previamente ativados em mufla a 450°C por 4 horas e condicionada com 10 mL de hexano. Após foram adicionados 10 mL de hexano, 10 mL de diclorometano e, 10 mL de mistura de acetato de etila e metanol (3:1), respectivamente. A última fração foi coletada e rotaevaporada a 45°C e reconstituída com 1 mL de hexano.

A alíquota reconstituída foi derivatizada com a adição de 50 μL de N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) e secagem em estufa a 60°C por 30 minutos e então analisada por cromatografia gasosa (Agilent Technologies modelo 7890A), acoplada a um espectrômetro de massa triplo quadrupolo (modelo 7000) com amostrador automático (PalSampler). Antes da injeção das amostras foram

derivatizadas da mesma maneira descrita anteriormente. Após, foram injetados 1 μL da amostra, em modo splitless, utilizando uma coluna capilar de sílica HP-5msi 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm . O gás de arraste utilizado foi o gás hélio, injetado a um fluxo constante de 1,2 mL min^{-1} . A temperatura do forno programada em duas rampas, de 40°C até 250°C em um taxa de 120°C min^{-1} , permanecendo por 0,5 minuto e de 250°C até 310°C. Já as temperaturas do injetor e do transferline foram de 280°C e a do íon source de 300°C. Para a análise de espectroscopia de massa foi utilizado o monitoramento de reação múltipla, com a fragmentação ocorrendo por impacto de elétrons em 70 eV. O tempo da análise totaliza 15,5 minutos por amostra.

Os padrões utilizados para a determinação das concentrações dos contaminantes emergentes e dos esteróis, assim como os solventes padrão HPLC, foram adquiridos na Sigma Aldrich.

Processamento da macrofauna bêntica

Em laboratório, as amostras de macrofauna foram lavadas em um jogo de peneiras com abertura de malha de 2,0, 1,0 e 0,5 mm. O material retido nas peneiras foi então triado sob microscópio estereoscópico, e fauna foi identificada até o menor nível taxonômico possível. Para a identificação de alguns organismos (como larvas de Chironomidae) foi necessário utilizar um microscópio óptico. A identificação da fauna se deu com base nas seguintes chaves e guias de identificação: BRINKHURST; MARCHESE, 1989; DOMÍNGUEZ; FERNANDEZ, 2001; BOUCHARD, 2004; MUGNAI; NESSIMIAN; BAPTISTA, 2010; STRIXINO, 2011; BOLTON, 2012.

Análises estatísticas

A análise de redundância (RDA), um método de ordenação linear, foi realizada para explorar as relações entre a fauna e as variáveis abióticas (concentrações de ibuprofeno, triclosan, fenofibrato, propilparabeno, butilparabeno, nitrogênio amoniacal total e ortofosfato na matriz aquosa; etinilestradiol no sedimento e na água; estradiol, metilparabeno, coprostanol e fósforo total na matriz sedimentar), bem como a variação na distribuição dos pontos de amostragem ao longo dos rios e coletas. Antes da análise, a colinearidade entre cada par de variáveis abióticas foi testada por correlações de Spearman para a exclusão de co-variáveis. Em seguida, as variáveis abióticas selecionadas foram transformadas (raiz quadrada ou log) para normalização. Foram analisados apenas os táxons

numericamente dominantes da macrofauna (*Helobdella* ssp., *Tubifinae* sp., *Chiromonus*, *Caladomyia* e *Polypedilum*), que representaram 85% da abundância total. A matriz biótica foi então transformada a partir da distância de Hellinger, para diminuir a heterogeneidade dos dados, uma vez que espécies amostradas ao longo de um gradiente ambiental tendem a apresentar distribuições unimodais e, consequentemente, muitos valores nulos na matriz. A RDA foi conduzida segundo Borcard et al. (2011) com padronização de todas as variáveis abióticas. A significância estatística das correlações foi avaliada através de testes de permutação de Monte Carlo sob 9999 permutações. O RDA foi realizado utilizando o pacote vegan (OKSANEN et al., 2008) em software R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2017). Para maior detalhamento sobre a análise verificar ANEXO 35.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram encontrados 46 táxons e um total de 1001 indivíduos da macrofauna benthica, durante todo período amostral (TABELAS 4.2 e 4.3). Os hirudíneos representaram 57,4% desse total, sendo que 55,7% deles pertence ao gênero *Helobdella* (Hirudinea: Glossiphoniidae). A ocorrência de hirudíneos pode ser um bom indicador da biodiversidade e preservação do meio aquático, desde que exista uma alta diversidade de espécies. Ambientes degradados normalmente exibem baixa diversidade de hirudíneos aliada a altas abundâncias, uma vez que são considerados organismos altamente tolerantes, ocorrendo em zonas litorâneas de lagos e rios, e até mesmo em rios urbanos consideravelmente degradados (HUGHES; SIDDALL, 2007; KOPERSKI, 2010; RACZYŃSKA; CHOJNACKI; HALUPKA, 2014). Foram detectadas nesse estudo nove espécies de hirudíneos, uma diversidade relativamente alta, o que pode indicar que o ambiente possui uma boa qualidade ambiental.

O segundo grupo dominante foi dos oligoquetas, principalmente os Tubificinae (Oligochaeta: Naididae), que somaram 17,8% da abundância total. A presença desses indivíduos está diretamente associada à nutrição e disponibilidade de alimento, sendo que muitas espécies prosperam em sedimentos ricos em matéria orgânica. Espécies da subfamília Tubificinae, consideradas tolerantes a poluição, toleram condições anaeróbias e, portanto, são usadas como indicadoras de contaminação orgânica (WETZEL, 2001, RAFIA; ASHOK, 2014).

TABELA 4.2 – ABUNDÂNCIA TOTAL DOS TAXÓNS ENCONTRADOS NAS 3 COLETAS EM TODOS OS PONTOS

	Família	Subfamília	Gênero	Espécies	Número Total de Indivíduos
Hirudínea	Glossiphoniidae		<i>Helobdella</i>	sp1	291
				sp5	99
				sp2	51
				sp3	33
				<i>Helobdella lineata</i>	32
				sp6	27
				sp4	25
				spy	12
Oligochaeta		Tubificinae		sp1	106
				sp2	57
				sp3	11
				<i>Spirosperma</i>	4
		Naididae	Naidinae	<i>Nais</i>	56
				<i>Pristina</i>	10
				<i>Dero</i>	7
				<i>Dero(Dero)</i>	6
				<i>Paranais</i>	3
				<i>Dero (Aulophorus)</i>	1
				sp	3
				sp	9
		Narapidae	<i>Narapa</i>	<i>Narapa bonettoi</i>	2
Diptera	Chironomidae	Chironominae		<i>Chironomus</i>	44
				<i>Polypedilum</i>	36
				<i>Caladomyia</i>	35
				<i>Tanytarsus</i>	9
				<i>Fissimentum</i>	4
				<i>Goeldichironomus</i>	2
				<i>Denopelopia</i>	2
				<i>Riethia</i>	1
		Tanypodinae		<i>Paramerina</i>	1
				<i>Ablasbesmia</i>	1
		Orthoclaadiinae		sp1	3
					1
	Ceratopogonidae				1
	Tabanidae				1

TABELA 4.3 – ABUNDÂNCIA TOTAL DOS TAXÓNS ENCONTRADOS NAS 3 COLETAS EM TODOS OS PONTOS (CONTINUAÇÃO)

	Família	Gênero	Espécies	Número Total de Indivíduos
	Mesovellidae			1
Hemiptera	Belostomatidae		sp	2
		<i>Belostoma</i>		1
	Corixidae			1
Odonata	Libellulidae	<i>Idiataphe</i>		1
Tricoptera	Caenidae			1
	Odontoceridae			1
Decapoda	Palaemonidae		<i>Macrobrachium acanthurus</i>	1
Gastropoda				1
Bivalvia				1

Apesar da presença de animais tipicamente associados à contaminação foram também encontrados indivíduos indicadores de alta qualidade ambiental, como das famílias Caenidae e Odontoceridae (Arthropoda: Tricoptera) e das subfamílias Tanypodinae e Orthocladinae (Arthropoda: Chironomidae) (CALLISTO; MORETTI; GOULART, 2001; SANSEVERINO; NESSIMIAN, 2008). Isso indica que os rios estudados podem estar recebendo cargas poluidoras, porém ainda mantêm sua qualidade associada à presença de táxons mais sensíveis em alguns pontos.

Quanto aos contaminantes emergentes, houve uma grande variação das concentrações entre as coletas, tanto na matriz aquosa quanto no sedimento. O triclosan foi quantificado em todas as coletas e suas concentrações variaram de 50,7 ng L⁻¹ a 1070,6 ng L⁻¹ (FIGURA 4.2). O fenofibrato foi quantificado apenas na primeira coleta, enquanto o ibuprofeno em 86% dos pontos amostrais na terceira coleta. As concentrações de ibuprofeno variaram de 441,5 ng L⁻¹ (IT4) a 1466,3 ng L⁻¹ (IT2) e as de fenofibrato de 40,2 ng L⁻¹ (IT3) a 1602,2 ng L⁻¹ (CE). Estudos realizados em águas destinadas ao abastecimento na Europa, Canadá, Estados Unidos e México encontraram concentrações de ibuprofeno e triclosan que variaram de 2,5 ng L⁻¹ a 734 ng L⁻¹, valores menores que os encontrados nesse estudo o que sugere um aporte maior dessas substâncias em mananciais da região. (MOMPELAT; BOT; THOMAS, 2009; CARMONA; ANREU; PICÓ, 2014; ARISTIZABAL-CIRO et al., 2017).

O hormônio etinilestradiol (EE2) foi encontrado em dois pontos na terceira coleta, variando de 140 ng L⁻¹ a 242, 8 ng L⁻¹, enquanto a estrona (E1) e o estradiol

(E2) foram encontrados em um único ponto amostral, IT1 e PQ2, nas concentrações de $97,5 \text{ ng L}^{-1}$ e $872,4 \text{ ng L}^{-1}$, respectivamente. Ide (2014) encontrou concentrações de etinilestradiol em pontos próximos a área estudada que variaram de 390 ng L^{-1} a 1480 ng L^{-1} . Os hormônios E1, EE2 e E2 não foram detectados na primeira e na segunda coleta na água. Quanto ao estradiol, a autora encontrou uma concentração de 1260 ng L^{-1} . No sedimento, as concentrações de estradiol variaram de $28,8 \text{ ng g}^{-1}$ a $155,9 \text{ ng g}^{-1}$, enquanto as de estinilestradiol variaram de 18 ng g^{-1} a $808,2 \text{ ng g}^{-1}$. As concentrações de triclosan, fenofibrato e ibuprefeno no sedimento ficaram abaixo dos limites de detecção e quantificação.

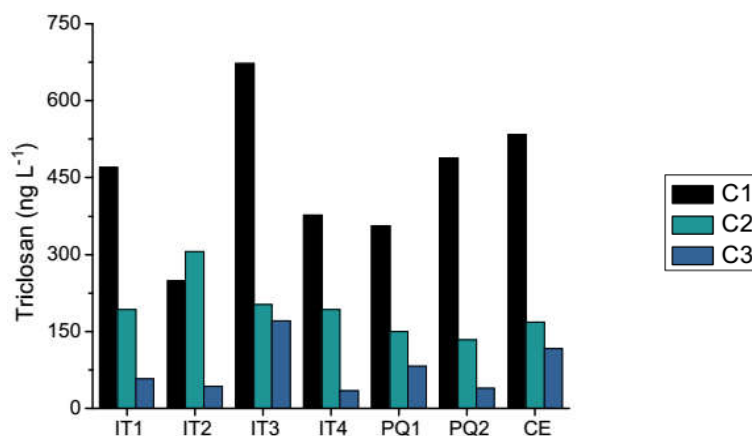


FIGURA 4.2 – CONCENTRAÇÕES DE TRICLOSAN EM ÁGUAS SUPERFICIAS NAS TRÊS COLETAS. Nota: as concentrações dos demais contaminantes podem ser verificadas nos anexos 13, 14 e 15.

Esses compostos podem ter efeitos crônicos na fauna, alterando o equilíbrio ecossistêmico e consequentemente a qualidade da água utilizada no abastecimento. Além disso, as estações de tratamento de água (ETAs) não possuem tratamentos específicos para esses compostos, havendo a possibilidade dos mesmos chegarem nas residências e serem ingeridos. Alguns desses compostos possuem um potencial carcinogênico em humanos, como as dioxinas provenientes da degradação do triclosan (MORAES; MOREIRA; MAIA, 2015).

Os parabenos foram detectados na água superficial em todas as coletas numa frequência de 92%, sendo que a maior concentração encontrada foi de metilparabeno no ponto PQ1 na terceira coleta ($1852,2 \text{ ng L}^{-1}$) (FIGURA 4.3). No sedimento, foram encontradas concentrações de até $103,2 \text{ ng g}^{-1}$ de metilparabeno (METP_S) (FIGURA 4.4), porém não foram encontradas concentrações de propilparabeno e butilparabeno. Estudos realizados em águas destinadas ao abastecimento encontraram concentrações de até 140 ng L^{-1} desse composto

(CARMONA; ANREU; PICÓ, 2014; HAMAN et al., 2015; ARISTIZABAL-CIRO et al., 2017). Carmona; Anreu e Picó (2014) detectaram uma concentração de 476 ng g^{-1} de metilparabeno no sedimento, sendo que as concentrações encontradas nesse estudo estão abaixo das concentrações encontradas pelos autores. No entanto, as concentrações na matriz aquosa estão acima das concentrações encontradas em áreas destinadas para o abastecimento em outros países. Os sedimentos funcionam como um sumidouro para os parabenos, sendo que as baixas concentrações encontradas sugerem que a presença desses compostos no meio é recente.

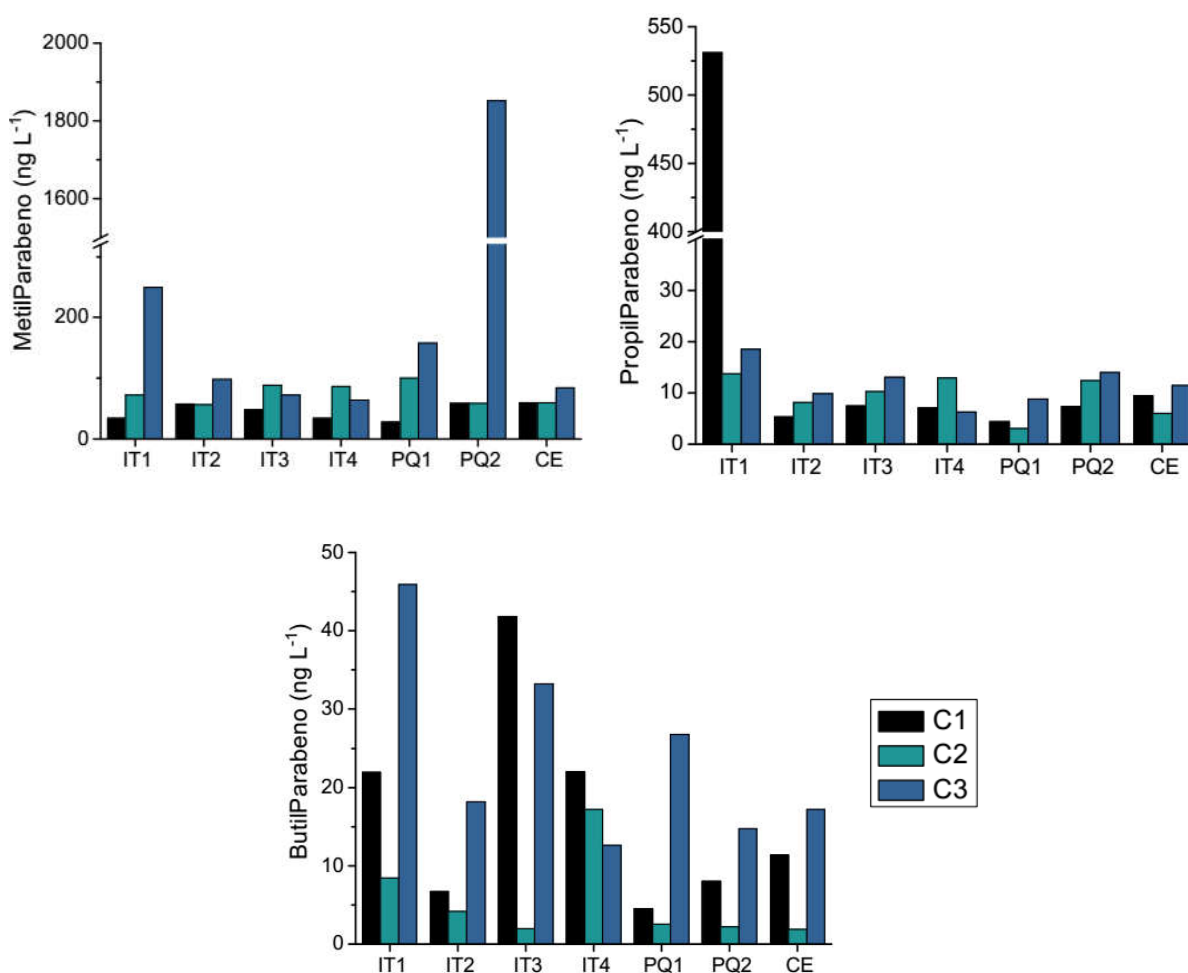


FIGURA 4.3 – CONCENTRAÇÕES METIL-, PROPIL- E BUTILPARABENOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS NAS TRÊS COLETAS

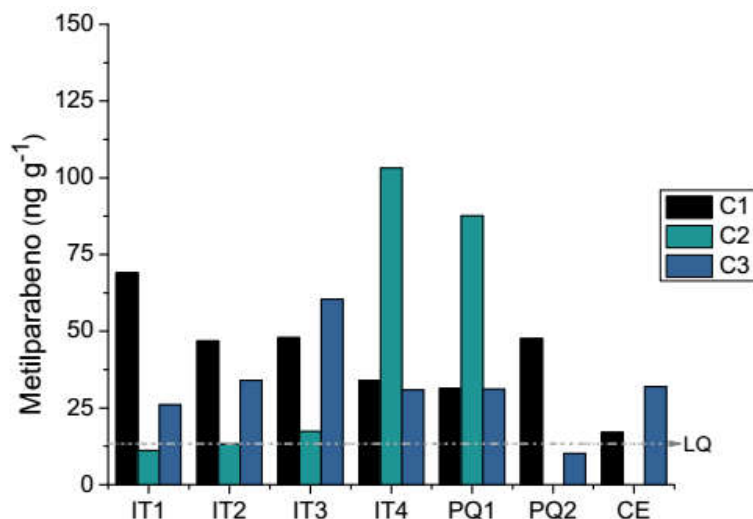


FIGURA 4.4 – CONCENTRAÇÕES METILPARABENO NO SEDIMENTO NAS TRÊS COLETAS

Quanto aos esteróis, as concentrações de sitoesterol foram de modo geral muito superiores às concentrações de coprostanol, excetuando-se no Canal Extravisor (CE), onde as concentrações encontradas foram similares (FIGURA 4.5). Gonzales-Oreja e Saiz-Salinas (1998) sugeriram em seu estudo que valores acima de 500 ng g^{-1} de coprostanol no sedimento indicam contaminação por esgoto, uma vez que esse esterol está presente nas fezes humanas em concentrações 10 vezes superiores às dos outros vertebrados (LEEMING et al., 1996; BUJAGIĆ et al., 2016). Apesar de as concentrações de coprostanol encontradas serem superiores a 500 ng g^{-1} , a grande concentração de sitoesterol sugere que a maior parte da matéria orgânica presente nos rios amostrados é proveniente de plantas superiores. O estigmasterol que possui fontes majoritariamente naturais teve concentrações médias que variaram de $98,8 \text{ ng g}^{-1}$ (IT4) a 8235 ng g^{-1} (IT3), enquanto o colesterol e a colestano, esteróis de origem humana e animal tiveram concentrações médias de até $4053,3 \text{ ng g}^{-1}$ (PQ1) e $3468,1 \text{ ng g}^{-1}$. O epicoprostanol, isômero do coprostanol teve concentrações médias de até $14226,9 \text{ ng g}^{-1}$. As concentrações médias de esteróis podem ser observadas na FIGURA 4.5, as concentrações por coleta podem ser verificadas no ANEXO 28.

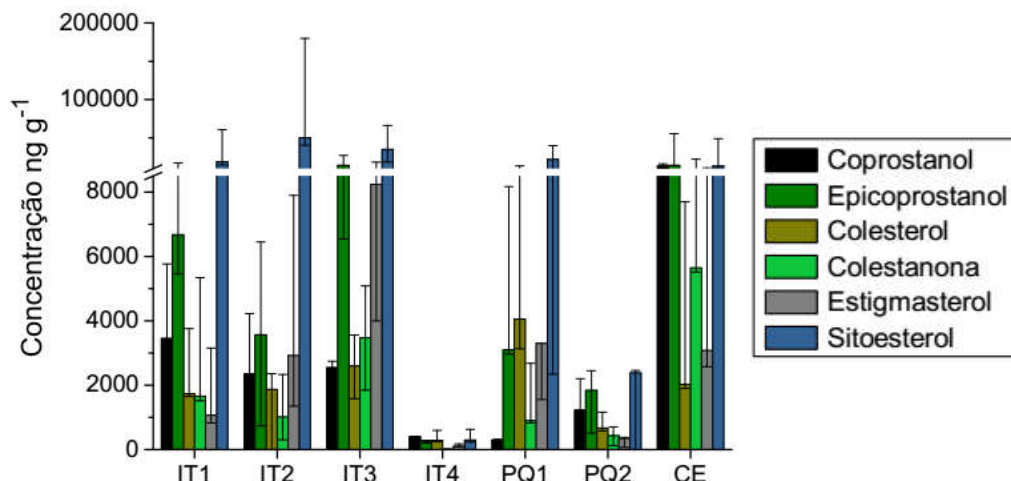


FIGURA 4.5 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS E VALORES DE MÁXIMOS E MÍNIMOS DE ESTERÓIS NO SEDIMENTO

As razões de esteróides coprostanol/epicoprostanol e epicoprostanol/coprostanol (TABELA 4.4), usadas para identificar possível contaminação fecal, sugerem que não há indicativo desse tipo de contaminação na maioria dos pontos amostrados, com exceção do ponto CE. Já a razão coprostanol/colesterol, que diferencia as fontes antropogênicas e biogênicas de fontes naturais, mostrou valores acima de 1 indicando um aporte de fontes antropogênicas nos rios amostrados, excetuando-se no ponto PQ1, localizado dentro de uma área de proteção ambiental. Os valores da razão coprostanol/(coprostanol+colesterol) também evidenciam a interferência antrópica nos rios amostrados. As razões por coleta podem ser observadas no ANEXO 29.

TABELA 4.4 – RAZÕES DE ESTERÓIS PARA DETERMINAÇÃO DE POLUIÇÃO FECAL E DETERMINAÇÃO DE FONTES DE ESTERÓIS

Pontos	Coprostanol/ Epicoprostanol*	Epicoprostanol/ Coprostanol*	Coprostanol/ Colesterol*	Coprostanol/ (Coprostanol+Colesterol)*
IT1	0,79 ± 0,71	1,96 ± 1,16	3,00 ± 2,34	0,73 ± 0,17
IT2	0,50 ± 0,29	2,78 ± 2,17	1,04 ± 0,93	0,66 ± 0,07
IT3	0,27 ± 0,22	5,51 ± 3,7	1,08 ± 0,45	0,44 ± 0,12
IT4	1,48 ± 0,87	0,82 ± 0,41	2,08 ± 2,12	0,97 ± 0,02
PQ1	0,12 ± 0,05	9,13 ± 4,79	0,29 ± 0,34	0,34 ± 0,14
PQ2	0,64 ± 0,06	1,56 ± 0,16	1,93 ± 1,35	0,74 ± 0,01
CE	2,85 ± 1,74	0,55 ± 0,51	8,43 ± 6,69	0,88 ± 0,17

*Razão: Coprostanol/Epicoprostanol: >1,5 indicativo de poluição fecal (ZHANG; WANG; QI, 2008; BUJAGIĆ et al., 2016); Epicoprostanol/Coprostanol: <0,2 indicativo de poluição fecal e >0,8 sem poluição (MUDGE ; SEGUEL, 1999; FRENA et al., 2016); Coprostanol/Colesterol:>1,0 indicativo de poluição fecal (TAKADA et al., 1994; FRENA et al., 2016); Coprostanol/Coprostanol+Colesterol:>0,7 indicativo de poluição (GRIMALT et al., 1990; BUJAGIĆ et al., 2016).

As concentrações de nutrientes na água superficial variaram muito entre os pontos, sendo que as menores foram encontradas no PQ1 (TABELA 4.5). Esses resultados concordam com as concentrações de Sitoesterol e com as de esteróis encontradas nesse local, indicando pouca influência antrópica.

TABELA 4.5 – MÉDIA E DESVIO PADRÃO ENTRE AS COLETAS DAS CONCENTRAÇÕES DE NUTRIENTES EM ÁGUAS SUPERFICIAIS

Pontos	N-Amoniacal (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Ortofosfato (mg L ⁻¹)
IT1	0,136 ± 0,07	0,478 ± 0,57	0,004 ± 0,004
IT2	0,524 ± 0,34	0,731 ± 0,83	0,037 ± 0,02
IT3	0,451 ± 0,29	0,607 ± 0,64	0,042 ± 0,03
IT4	0,024 ± 0,04	2,602 ± 4,24	0,027 ± 0,02
PQ1	0,001 ± 0,002	0,326 ± 0,44	0,0006 ± 0,001
PQ2	0,147 ± 0,04	0,392 ± 0,56	0,011 ± 0,001
CE	0,047 ± 0,03	0,392 ± 0,50	0,014 ± 0,01

Nota: as concentrações de nutrientes em cada coleta podem ser verificadas nos ANEXOS 1, 2 e 3.

As concentrações de fósforo e nitrogênio totais no sedimento podem ser observadas na TABELA 4.6, assim como o diâmetro dos grãos e a porcentagem de material fino em cada ponto amostrado. O ponto IT4 apresentou o maior diâmetro médio de grão e a menor porcentagem de parcelas finas do sedimento. Essas características podem explicar a menor concentração de esteróis na região, uma vez que sedimentos mais grossos com diâmetros superiores a 50 µm (areias) são conhecidas por não ter capacidade de adsorção de vários compostos químicos.

TABELA 4.6 – VARIAÇÃO MÉDIA E DESVIO PADRÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE NITROGÊNIO TOTAL (NT), FÓSFORO TOTAL (PT) E DAS CARACTERÍSTICAS GRANULOMÉTRICAS

Pontos	NT (mg g ⁻¹)	PT (mg g ⁻¹)	% [#]	Diâmetro (µm) [*]
IT1	1,859 ± 2,16	0,047 ± 0,01	36,4 ± 18	17,21 ± 7,1
IT2	3,119 ± 3,09	0,053 ± 0,02	51,8 ± 28	10,46 ± 5,5
IT3	4,815 ± 4,19	0,056 ± 0,01	14,9 ± 3	33,23 ± 3,9
IT4	0,765 ± 0,76	0,014 ± 0,01	12,5 ± 8	43,11 ± 21,4
PQ1	3,214 ± 3,04	0,038 ± 0,006	53,7 ± 11	10,02 ± 2,6
PQ2	1,644 ± 1,58	0,028 ± 0,02	50,2 ± 5	9,03 ± 1,9
CE	2,094 ± 1,67	0,022 ± 0,01	74,9 ± 20	6,72 ± 2,6

[#] (%) porcentagem de sedimentos finos e ^{*} diâmetro médio dos grãos

Nota: as concentrações de nutrientes em cada coleta podem ser verificadas no ANEXO 16.

O modelo da análise de redundância (RDA), que correlacionou as variáveis químicas com a fauna encontrada ao longo dos rios, explicou significativamente 59,2% da variação total dos dados, sendo que o primeiro eixo explicou 22,2% e o segundo 13,4% (p < 0.001, teste de Monte Carlo; FIGURA 4.6).

Os compostos que mais influenciaram o modelo foram o butilparabeno (BUTP) e as formas de nitrogênio amoniacal total (NH₄) na matriz aquosa. Os rios foram polarizados no eixo 1, sendo que os pontos do rio Itaqui foram agrupados em região oposta à dos outros rios, associado a altas quantidades de BUTP e NH₄ na água e estradiol no sedimento (E2_S). O rio Itaqui está fortemente correlacionado com a presença de fármacos, enquanto o primeiro ponto do rio Pequeno está inversamente correlacionado com os mesmos, indicando que esse ponto possui pouca influência antrópica. O segundo ponto do rio Pequeno, localizado em uma área urbanizada, está fortemente correlacionado com o triclosan (TRC) e fenofibrato (FNF), além de altas concentrações de coprostanol (COP) no sedimento, um indicativo da presença de esgotos na região. O Canal Extravasor (CE) é significativamente influenciado pelos fármacos TRC e FNF.

A distribuição da fauna ao longo dos rios seguiu padrões similares, com grupos opostos formados ao longo do eixo 1. Os organismos mais tolerantes como oligoquetas e hirudíneos foram significativamente correlacionados a indicadores químicos de contaminação. Os táxons agrupados no gênero *Helobdella* (Hlb_spp) foram fortemente correlacionados com concentrações crescentes de NH₄, COP, PT e ibuprofeno (IBU) e menos relacionados com o hormônio etinilestradiol do sedimento (EE2_S). Entretanto, os oligoquetas da família Tubificinae (Tub_sp) foram fracamente correlacionados com estes compostos. Os indivíduos do gênero *Nais* foram significativamente correlacionados com as concentrações de COP no sedimento. Muñoz et al. (2015), encontraram um padrão similar em seu estudo, onde oligoquetas foram significativamente correlacionados com nutrientes e contaminantes emergentes.

Os insetos do gênero *Chironomus* e *Caladomyia* foram detectados com maior frequência no segundo ponto do rio Pequeno e no Canal Extravasor. Esses gêneros foram inversamente correlacionados com o gradiente de poluição, embora tenham sido associados com a presença de TRC e FNF. O gênero *Polypedilum* não foi positivamente correlacionado com nenhum indicador de atividade antrópica. Dentro da subfamília dos Chironominae, o gênero *Chironomus* apresenta a maior tolerância à contaminação. O gênero *Polypedilum* apresenta graus de tolerância parecidos com o do gênero *Chironomus*, enquanto o gênero *Caladomyia* é considerado mais sensível (CALLISTO; MORETTI; GOULART, 2001; STRIXINO, 2011). O fato de

esses gêneros terem sido correlacionados com compostos como o TRC e o FNF sugere que esses organismos podem possuir certa resistência a esses fármacos.

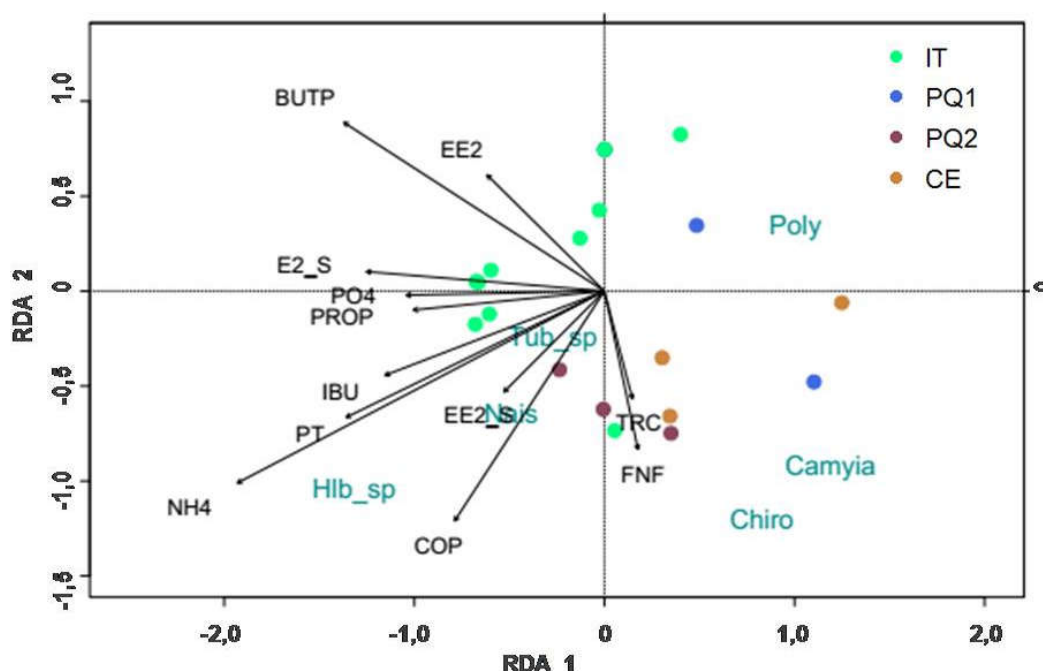


FIGURA 4.6 – TRIPLLOT DA ANÁLISE DE REDUNDÂNCIA (RDA) MOSTRANDO A RELAÇÃO ENTRE VARIÁVEIS QUÍMICAS (SETAS PRETAS), GRUPOS DOMINANTES DA FAUNA (EM AZUL) E OS PONTOS AMOSTRAIS (CÍRCULOS). Em que: Hlb_sp - *Helobdella* ssp.; Tub_sp - Tubificinae sp.; Chiro - *Chironomus* sp.; Camyia - *Caladomyia* sp.; Poly - *Polypedillum* sp. As setas indicam a direção do aumento para as variáveis estudadas. Os ângulos entre as variáveis refletem suas correlações (ângulos próximos a 90° indicam não haver correlação, ângulos próximos a 0° indicam alta correlação positiva e ângulos próximos a 180° indicam alta correlação negativa).

O triclosan é considerado um composto tóxico, sendo que estudos em condições controladas com indivíduos do gênero *Chironomus* demonstraram que pequenas concentrações ($100 - 440 \mu\text{g L}^{-1}$) desse composto podem causar atrasos no desenvolvimento das larvas (MEMMERT, 2006; DUSSAULT et al., 2008). Os parabenos também apresentaram efeitos crônicos em invertebrados aquáticos, podendo interferir na mobilidade, crescimento e ciclos reprodutivos desses organismos, assim como o ibuprofeno (CLEUVERS, 2004; BRAUSCH; RAND, 2011). A presença desses compostos e sua correlação com os taxóons *Helobdella* ssp., *Nais*, *Tubificinae* sp., *Caladomyia* e *Chironomus* nos rios Itaqui e Pequeno, ainda que fraca como no caso do triclosan, é preocupante, pois um pequeno aumento nas concentrações pode causar um desequilíbrio populacional a níveis irreversíveis. A perda ou substituição de táxons bênticos que desempenham papéis chave em ecossistemas aquáticos como base da cadeia alimentar e ciclagem de

nutrientes pode levar à perda de função ecossistêmica e completa alteração da qualidade das águas de manancial.

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram detectadas concentrações de contaminantes emergentes na água e sedimento dos rios estudados, entre eles os HSF etinilestradiol e estradiol, os fármacos fenofibrato e ibuprofeno, e os PHPs triclosan, metil-, propil- e butilparabenos, indicando a presença de *inputs* antrópicos na região. De modo geral, as razões de esteróis indicaram a presença de matéria orgânica proveniente de fontes antrópicas, corroborando os dados de concentrações dos emergentes. Apesar do marcador sitosterol indicar uma grande entrada de compostos de origem natural, os rios de manancial já apresentam sinais de contaminação antrópica

Os táxons de maior dominância responderam às diferentes características do meio, sendo que organismos tolerantes como oligoquetas e hirudíneos foram correlacionados com compostos de origem antrópica e indicadores de presença de esgoto como o nitrogênio amoniacal total e concentrações de coprostanol no sedimento. Além disso, as variáveis que mais influenciaram na distribuição da fauna têm origem exclusivamente antrópica, o que demonstra que esses compostos podem ser nocivos e que os rios destinados para o abastecimento estão recebendo cargas poluidoras.

Os rios integram todo o resultado das atividades humanas nas áreas de entorno e isto significa que eles estão muito intimamente conectados ao ambiente terrestre, como no caso do uso e ocupação do solo. Assim, as conexões entre a fauna e as variáveis químicas sugere que o ambiente estudado começa a refletir as mudanças ocorridas nas proximidades como o aumento da ocupação no entorno. Entretanto, as mudanças físicas e químicas do ambiente ainda não foram suficientes para eliminar espécies sensíveis à poluição como os insetos tricópteros e do gênero *Caladomyia*. Apesar de presentes em quase todos os ecossistemas aquáticos, as interações entre contaminantes emergentes e a fauna bêntica indicadora de qualidade ambiental em situações reais de campo são raramente estudadas. As relações causa-efeito ainda devem ser investigadas a fundo com o uso de delineamentos amostrais mais abrangentes e com experimentos manipulativos de campo usando diferentes concentrações e tempos de exposição, mas nossos

resultados já compõem importantes sinais de possíveis impactos desses contaminantes sobre a fauna bêntica.

CAPITULO 5: AVALIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E *n*-ALCANOS EM ÁREAS DE MANANCIAIS E RELAÇÕES COM A MACROFAUNA BÊNTICA

RESUMO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos conhecidos pela sua toxicidade e seu potencial mutagênico e carcinogênico. A presença desses compostos em áreas destinadas ao abastecimento público pode prejudicar a qualidade da água consumida e o equilíbrio do ecossistema. Devido a alta estabilidade no meio, baixa degradabilidade e alta toxicidade, uma parcela desses compostos tem sido considerada prioritária para o monitoramento. A fim de determinar as concentrações dos HPAs considerados prioritários e dos *n*-alcanos em áreas de mananciais, foram realizadas três campanhas amostrais em dois rios da região metropolitana de Curitiba. A origem tanto de *n*-alcanos quanto de HPAs foi determinada por razões específicas entre os compostos. A macrofauna bêntica, considerada bioindicadora de qualidade ambiental, também foi amostrada. As concentrações de um total de 15 HPAs encontrados foram altamente variáveis entre os pontos, sendo que o dibenzo(a,h)antraceno apresentou as maiores concentrações, de até 206,1 ng g⁻¹. As cadeias de *n*-alcanos com maior peso molecular foram encontradas em maiores concentrações. Uma análise de redundância (RDA), feita para explorar as relações entre HPAs e a abundância dos táxons da macrofauna bêntica ao longo dos pontos, evidenciou um gradiente ambiental com a influência do criseno, pireno e fenantreno sobre os táxons dominantes e um impacto desses contaminantes na estrutura das comunidades de invertebrados dos rios estudados. Tais impactos são preocupantes uma vez que podem levar à diminuição ou até a perda de importantes funções ecossistêmicas desempenhadas pelo bentos.

Palavras-chave: HPAs, bioindicadores, *n*-alcanos; águas de abastecimento

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are compounds known for their toxicity and their mutagenic and carcinogenic potential. The presence of these compounds in areas intended for public supply may adversely affect the quality of the water consumed and the balance of the ecosystem. Due to high stability in the medium, low degradability and high toxicity, a portion of these compounds are considered a priority for monitoring. In order to determine the concentrations of PAHs considered to be priority and *n*-alkanes in water source areas, three sampling campaigns were conducted in two rivers in the metropolitan region of Curitiba. The origin of both *n*-alkanes and PAHs was determined for specific reasons among the compounds. The benthic macrofauna, considered a bioindicator of environmental quality, was also sampled. The concentrations of a total of 15 HPAs found were highly variable between the points, with dibenzo (a,h) anthracene having the highest concentrations, up to 206.1 ng g⁻¹. The higher molecular weight *n*-alkane chains were found in higher concentrations. A redundancy analysis (RDA), designed to explore the relationships between PAHs and the abundance of benthic macrofauna taxa along the points,

showed an environmental gradient with the influence of chrysene, pyrene and phenanthrene on dominant taxa, suggesting an impact of these contaminants in the structure of the invertebrate communities of the studied rivers. Such impacts are of concern since they may lead to the reduction or even loss of important ecosystem functions performed by benthos.

Keywords: PAHs, bioindicators, *n*-alkanes, water supply

5.1 INTRODUÇÃO

As áreas de mananciais possuem uma importância estratégica para o abastecimento dos centros urbanos, sendo sua preservação e monitoramento fundamentais para manutenção do recurso hídrico. No entanto, a pressão antrópica ao redor dessas áreas vem aumentando, o que pode levar a níveis de contaminação incompatíveis com seu uso, principalmente por compostos de alta toxicidade como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e os hidrocarbonetos alifáticos saturados (*n*-alcanos).

Os HPAs são uma classe de várias centenas de compostos, formados por dois ou mais anéis benzênicos fundidos e nenhum heteroátomo e pertencem à classe dos poluentes orgânicos persistentes (POPs). Esses compostos são altamente persistentes, tóxicos e podem ser encontrados em diversos compartimentos ambientais (WANG et al., 2009; BIACHE; MANSUY-HUAULT; FAURE, 2014; NGUYEN et al., 2014). Os HPAs podem ser divididos em dois grupos de acordo com o número de anéis aromáticos presentes na molécula, os de baixo peso molecular (low molecular weight - LMW), que possuem menos de quatro anéis aromáticos; e os de alto peso molecular (high molecular weight – HMW), que contam com quatro ou mais anéis aromáticos (KIM et al., 2013; ALBUQUERQUE; COUTINHO; BORREGO, 2016).

Os HPAs são conhecidos por serem mutagênicos e/ou cancerígenos, e quanto maior peso molecular e o número de anéis benzênicos maior o potencial carcinogênico, sendo o benzo(a)pireno o mais tóxico (OKONA-MENSAH et al., 2005; KIM et al., 2013; ALBUQUERQUE; COUTINHO; BORREGO, 2016). Os HPAs de baixo peso molecular tendem a ter toxicidade aguda significativa, enquanto os de alto peso molecular apresentam potencialidades mutagênicas (GUO et al., 2011; WANG et al., 2013b). Devido a esse potencial cancerígeno/mutagênico e também teratogênico, e por serem persistentes no meio ambiente, oito HPAs foram incluídos na lista de poluentes prioritários em águas na Europa (EU, 2013) e dezesseis foram considerados prioritários para o monitoramento pela Agência de Proteção Ambiental

dos Estados Unidos (EPA, 2014) (FIGURA 5.1). A legislação brasileira, por meio da resolução CONAMA 357/05, também utiliza os HPAs como parâmetros de qualidade de água de rios.

As fontes desses compostos podem ser tanto naturais (ex. atividades vulcânicas, diagênese de precursores naturais) como antropogênicas (ex. queima de combustíveis fósseis, incêndios florestais), sendo gerados durante a combustão incompleta de moléculas orgânicas (NAM et al., 2003; BETTIN; FRANCO, 2005; HARITASH; KAUSHIK, 2009; WANG et al., 2009; PENG et al., 2011; KOZAK et al., 2017). Para diferenciar a sua origem no meio, diversas razões de diagnóstico de HPAs isômeros foram propostas (TABELA 5.1). Essas razões permitem em geral diferenciar fontes relacionadas ao petróleo (petrogênicas) das relacionadas à combustão (pirogênicas), e algumas razões detalham as fontes pirogênicas diferenciando entre combustão de combustíveis fósseis, carvão e incêndios florestais (YUNKER et al., 2002; YUNKER et al., 2011; ALBUQUERQUE; COUTINHO; BORREGO, 2016; SANTOS et al., 2017).

As razões se baseiam na estabilidade termodinâmica relativa de alguns isômeros de HPA. Isômeros que possuem propriedade físicas e químicas similares são transformados e degradados em taxas iguais, preservando as razões entre eles (TOBISZEWSKI; NAMIESNIK, 2012; BIACHE; MANSUY-HUAULTA; FAUREA, 2014). Isômeros com baixa estabilidade normalmente são formados por reações químicas rápidas, como processo de combustão (BIACHE; MANSUY-HUAULTA; FAUREA, 2014). Por outro lado, isômeros com alta estabilidade são formados durante processos que demandam um longo período de tempo, como a diagênese ou cartagênese, resultando em matéria orgânica fóssil como petróleo ou carvão vegetal (YUNKER et al., 2002). Essas razões foram amplamente usadas (YUNKER et al., 2002; BIACHE; MANSUY-HUAULTA; FAUREA, 2014; MIZUKAWA et al., 2015; SANTOS et al., 2017), porém devem ser usadas com cautela, devido a ocorrência de misturas complexas no meio (YUNKER et al., 2002; TOBISZEWSKI; NAMIESNIK, 2012).

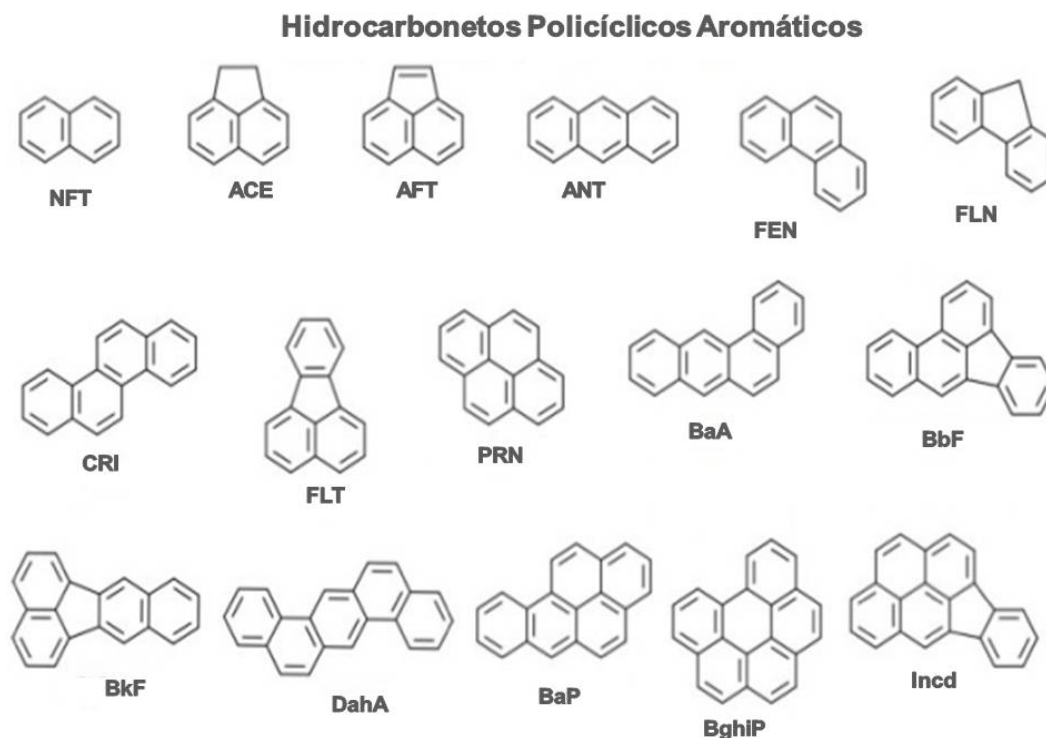


FIGURA 5.1 – ESTRUTURA QUÍMICA DOS HPAS ESTUDADOS. Em que NFT-naftaleno, ACE-acenofeno, AFT-acenofileno, ANT-antraceno, FEN-fenantreno, FLN-fluoreno, CRI-criseno, FLT-fluoranteno, PRN-pireno, BaA-benzo(a)antraceno, BbF-benzo(b)fluoranteno, BkF-benzo(k)fluoranteno, DahA-dibenzo(ah)antraceno, BaP-benzo(a)pireno, BghiP-benzo(g,h,i)pirileno, Incd-indeno(1,2,3-cd)pireno.

Os HPAs são liberados para a atmosfera como gases ou partículas, que podem ser depositadas diretamente nos corpos hídricos ou atingi-los pelo escoamento superficial. Nos ambientes aquáticos, os HPAs tendem a ser adsorvidos pelo material particulado e se depositar, contribuindo na formação do sedimento, principalmente pela sua baixa solubilidade em água, menor volatilidade e alta persistência (KIM et al., 2013). Uma vez no sedimento esses compostos ficam disponíveis para a biota por exposição direta ou indireta, resultando em toxicidade aguda ou crônica (KIM et al., 2013; ADHIKARI et al., 2016; HE et al., 2016).

A degradação ambiental desses compostos pode ocorrer por diversos processos sejam eles físicos e químicos, como, por exemplo, a degradação por fotooxidação; ou biológicos, através da ação de enzimas e de microorganismos como bactérias, fungos e leveduras (MEIRE; AZEREDO; TORRES, 2007; MIRANDA, 2008).

TABELA 5.1 – RAZÕES DE HPAS, VALORES E SUAS POSSÍVEIS FONTES

Razões	Valores	Fonte	Referências
LMH/HMW*	>1,0	Petrogênica	SOCLO; GARRIGUES; EWALS. 2000; DE LUCA et al., 2005
	<1,0	Pirogênica	
FEN/ANT	<10	Pirogênica	SOCLO; GARRIGUES; EWALS, 2000; MAGI et al., 2002
	>10	Petrogênica	
ANT/(FEN+ANT)	>0,10	Pirogênica	YUNKER et al., 2002; ZHANG et al., 2004
	<0,10	Petrogênica	
FLT/PRN	<1,0	Petrogênica	BAUMARD; BUDZINSKI; GARRIGUES, 1998
	>1,0	Pirogênica	
FLT/(FLT+PRN)	>0,50	Pirogênica	GUINAN et al., 2001; MAGI et al., 2002
	<0,40	Petrogênica	
BaA/(BaA+CRI)	>0,35	Combustão de petróleo e biomassa	YUNKER et al., 2002; ZHANG et al., 2004
	<0,20	Petrogênica	
Indc/(Indc+BghiP)	>0,50	Combustão de biomassa	YUNKER et al., 2002
	<0,20	Petrogênica	
	0,20-0,50	Combustão de combustíveis líquidos	

*LMW: somatória de HPAs com baixo peso molecular; HMW: somatória de HPAs com alto peso molecular

Os *n*-alcanos, por sua vez, são hidrocarbonetos alifáticos de cadeia carbônica aberta e não ramificada, hidrofóbicos, poucos degradáveis e que tendem a se acumular em sedimentos (SEKI et al., 2010). A entrada desses compostos no meio se dá tanto por fontes naturais, como algas, fitoplâncton, zooplâncton, macrófitas aquáticas e plantas vascularizadas; como por fontes antrópicas associadas à queima de combustíveis fósseis (GOGOU; BOULOUBASSI; STEPHANOU, 2000; HARRIS et al., 2011; LIU et al., 2012). Devido sua baixa degradabilidade e relativa estabilidade química esses compostos têm sido utilizados como marcadores para diferenciar as fontes biogênicas e antrópicas de hidrocarbonetos no ambiente aquático (WANG et al., 2006; YAMADA, 2006; CHEVALIER et al., 2015).

O número de carbonos em cada *n*-alcano é uma das maneiras de se determinar sua origem no ambiente. A predominância de *n*-alcanos com número ímpar de carbonos sugere fontes biogênicas, enquanto nos *n*-alcanos provenientes de fontes antrópicas não há essa predominância (MEDEIROS; BÍCEGO, 2004;

WANG et al., 2006). Levando-se em consideração as estruturas dos *n*-alcanos, diversos índices foram propostos para a determinação de suas possíveis fontes (TABELA 5.2).

TABELA 5.2 – RAZÕES DE N-ALCANOS, VALORES E SUAS POSSÍVEIS FONTES

Razões	Valores	Fonte	Referências
IPC	> 4,0	Biogênica	BRAY; EVANS, 1961 MEDEIROS; BÍCEGO, 2004
	4,0-1,0	Mista	
	< 1,0	Antrópica	
LMH/HMW	> 2,0	Óleos frescos	GEARING et al., 1976
	1,0-2,0	Plancton ou fontes de petróleo	WANG et al., 2006
	< 1,0	Plantas superiores	COMMENDATORE; ESTEVEZ; COLOMBO, 2000
TAR*	Altos valores de TAR indicam maior concentração de material terrestre em relação à flora aquática		BOURBONNIERE; MEYERS, 1996

Nota: IPC – índice preferencial de carbono; LMW/HMW – razão entre a concentração de cadeias de baixo peso molecular ($\sum \leq nC_{20}$) sobre alto peso molecular ($\sum \geq nC_{21}$); TAR - razão entre material terrígeno e aquático

A exposição da fauna com diferentes níveis de tolerância a esses contaminantes gera respostas em determinados grupos taxonômicos, que podem ser utilizados como indicadores da qualidade ambiental. As respostas faunais a perturbações nem sempre são diretas e lineares, já que podem reagir a efeitos de uma ampla gama de estressores simultâneos e não somente a um fator único, podendo indicar estressores imprevisíveis (HYLAND et al., 2005; QUEIROZ; SILVA; STRIXINO, 2008; MUGNAI; NESSIMIAN; BAPTISTA, 2010). Para que determinado grupo taxonômico seja considerado um bioindicador confiável é preciso que conexões lógicas fortes entre suas respostas e os estressores sejam estabelecidas (GOODSELL et al. 2009). Além disso, o táxon indicador deve ser facilmente reconhecível por não especialistas, ter baixa variabilidade genética e ecológica, apresentar uma ampla distribuição geográfica, ocupar uma posição importante na cadeia alimentar, ser abundante e de fácil amostragem, apresentar baixa mobilidade, possuir ciclo de vida longo e características ecológicas bem conhecidas, além de ser passível de uso em laboratório (HELLAWELL, 1986; JOHNSON; WIEDERHOLM; ROSENBERG, 1993; MUGNAI; NESSIMIAN; BAPTISTA, 2010).

Neste sentido, a macrofauna bêntica tem sido amplamente utilizada como bioindicadora na medida que a estrutura das associações macrobênticas é

previsivelmente afetada em termos de abundância e composição quando comparada a condições pré-perturbação (GLASBY; UNDERWOOD, 1995; CARMAN; FLEEGER; POMARICO, 2000; BELAN, 2003). Em adição, a macrofauna bêntica apresenta diferentes graus de tolerância a gradientes de poluição; possui ciclo de vida relativamente longo e mobilidade limitada e habita o sedimento de fundo, estando diretamente em contato com compostos lipofílicos adsorvidos pelos sedimentos (QUEIROZ; SILVA; STRIXINO, 2008). Apesar da evidente utilidade, trabalhos que relacionem as variações nas comunidades da macrofauna bêntica com os níveis de HPAs e *n*-alcanos de alta toxicidade potencial em rios de manancial são ainda escassos.

Assim, esse estudo teve como objetivo: i) determinar as concentrações e fontes de HPAs e *n*-alcanos no sedimento de rios de manancial da região de Curitiba, PR; e ii) identificar táxons bênticos indicadores da qualidade ambiental e suas relações com os contaminantes, como forma de avaliar eventuais impactos sobre a estrutura e função das comunidades no ecossistemas.

5.2 METODOLOGIA

Área de estudo

As amostragens foram feitas ao longo das sub-bacias hidrográficas dos rios Itaqui e Pequeno e na sua foz no Canal Extravasor, importantes mananciais de abastecimento para a região metropolitana de Curitiba (RMC) (FIGURA 5.2). O Canal Extravasor foi construído a fim de melhorar as condições de captação de água para a estação de tratamento (ETA) Iguaçu e de abastecimento para Curitiba. Além disso, funciona como minimizador dos impactos antrópicos na região de mananciais e aumenta a calha de escoamento do rio Iguaçu. O Canal se distancia de 80 a 800 metros do leito principal do rio Iguaçu, medindo 19896 m (SUDERHSA, 2007; MONTEIRO, 2006).

A sub-bacia do rio Pequeno possui uma área de drenagem de 134 km², produzindo 630 L s⁻¹ a fio d'água (ANDREOLI et al., 1999; SANTOS; KOBAYAMA, 2008) e se desenvolve em direção do rio Iguaçu. A maior parte do seu percurso está localizado na Área de Proteção Ambiental (APA) do rio Pequeno (SANTOS, 2006; CHUEH; SANTOS, 2005; SCHECHI et al., 2013).

A sub-bacia do rio Itaqui drena uma área de aproximadamente 39,8 km², com uma vazão de 118 L s⁻¹ e contava com uma estação de tratamento de esgoto

desativada em 2014, localizada à montante da lagoa Itaquí. Suas nascentes se encontram em uma área de proteção ambiental (APA de Piraquara), e sua foz no Canal Extravasor (ANDREOLI et al., 1999; FARIA; TRAMARIN; LUDWIG, 2010; YAMAMOTO, 2012).

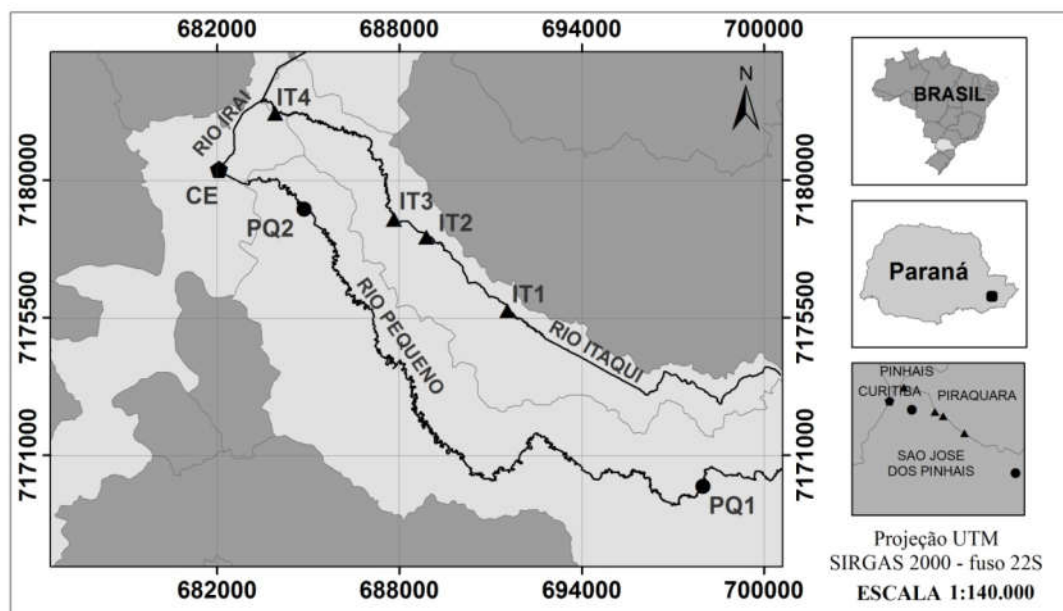


FIGURA 5.2 – MAPA DOS PONTOS AMOSTRAIS NOS RIOS PEQUENO (PQ1, PQ2), ITAQUI (IT1, IT2, IT3, IT4) E CANAL EXTRAVASOR (CE).

Amostragens

As amostragens ocorreram em quatro pontos ao longo do Rio Itaquí (IT1, IT2, IT3 e IT4), dois pontos ao longo do Rio Pequeno (PQ1, próximo às nascentes, e PQ2, à jusante da captação de água da Renault) e um ponto no Canal Extravasor (CE) (FIGURA 5.2) no período de janeiro a outubro de 2016.

A fauna bêntica foi amostrada com uma draga Petersen modificada (0,018 m²). Em cada ponto foram coletadas três réplicas, distando aproximadamente um metro entre si, na margem do rio. Após a coleta as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e fixadas em solução de álcool etílico 70%. Em laboratório, elas foram lavadas em um jogo de peneiras com abertura de malha de 2,0, 1,0 e 0,5 mm. O material retido na abertura de 0,5 mm foi acondicionado em frascos contendo álcool etílico a 70%, para fixação e preservação dos organismos até sua identificação.

Foi coletada, também, uma amostra de sedimento em cada ponto para granulometria e análises de nutrientes e dos contaminantes. Em laboratório, parte do sedimento foi seco em estufa a 60°C, para análise granulométrica e dos teores de

fósforo, nitrogênio e carbono orgânico totais; e outra parcela do sedimento foi congelada para a análise dos HPAs e *n*-alcanos.

Análises granulométricas e de nutrientes

Para a quantificação do fósforo total foi adaptado o procedimento proposto por Andersen (1976), onde aproximadamente 0,2 g de sedimento seco em estufa foram calcinados em mufla a uma temperatura de 550°C por aproximadamente 1 hora e 30 minutos. Após a mufla, foram adicionados 5 mL de HCl a 1 mol L⁻¹ e 20 mL de água destilada às amostras, que foram levadas a chapa de aquecimento por 45 minutos a 150°C. Em seguida, o material foi centrifugado por 5 minutos a 1000 rpm, sendo que 5 mL do sobrenadante foi separado para adição de uma gota de fenolftaleína e de solução de NaOH a 2 mol L⁻¹. As alíquotas foram então aferidas para 10 mL, e 2 mL de solução reativa foi adicionado para a leitura em espectrofotômetro (Cary 50 Bio-Varian) no comprimento de onda 880nm.

Já o nitrogênio total foi determinado adaptando o método Smart e colaboradores (1983). Aproximadamente 0,05 a 0,07 g de sedimento foram digeridos com 5 mL de solução de persulfato de potássio e hidróxido de sódio em autoclave por 40 minutos a 120°C e pressão de 14 kg cm⁻². Após a digestão, as amostras foram centrifugadas por 3 minutos a 1000 rpm, sendo que o sobrenadante foi transferido para um balão de 25 mL onde foi adicionada solução tampão de borato (0,1 mL). O material aferido foi diluído quatro vezes, e passado na coluna de Cd-Cu. Após a coluna foram adicionados 0,4 mL de solução reativa para N-NO₂. A leitura em espectrofotômetro foi realizada no comprimento de onda 543 nm.

Para a quantificação do carbono orgânico total (COT) foram pesados aproximadamente 2,0 g de sedimento seco e adicionados 10 mL de HCl a 1mol L⁻¹. As amostras foram então aquecidas em chapa a 150°C até que o HCl fosse completamente seco. Foram então pesados 0,2 g de sedimento no amostrador sólido do TOC V-CPH, que foi transferido para mufla a 1000°C. O carbono foi quantificado pelo NDIR, através do método proposto pelo fabricante do equipamento (SHIMADZU, 2003).

As análises granulométricas foram realizadas no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR), utilizando o método de difração a laser. O equipamento utilizado foi o granulômetro a laser da marca Microtrac, modelo S3500, com meio de água deionizada.

Extração dos hidrocarbonetos e análise cromatográfica

A extração dos HPAs: naftaleno (NFT), acenafteno (ACE), acenaftileno (AFT), fluoreno (FLN), fenantreno (FEN), antraceno (ANT), fluoranteno (FLT), pireno (PRN), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (CRI), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(a)pireno (BaP), indeno(1,2,3-cd)pireno (Indc), dibenzo(a,h)antraceno (DahA), benzo(ghi)perileno (BghiP) e benzo(k)fluoranteno, e *n*-alcanos: *n*-C10 ao *n*-C30 seguiu a metodologia adaptada de Mater et al. (2004). Em um Becker foram pesados 10 g de sedimento seco em estufa a 40°C e adicionados 20 mL de hexano, passados no ultrassom por 20 minutos e o sobrenadante reservado. O mesmo procedimento foi repedido com 20 mL de uma mistura de hexano e diclorometano (1:1) e 20 mL de diclorometano. Os sobrenadantes foram misturados, rotaevaporados a 45°C e redissolvidos em 3 mL de hexano. A fração redissolvida passou por uma coluna cromatográfica preparada com 1 g de sílica, 1 g de alumina e 0,5g de sulfato de sódio previamente ativados em mufla a 450°C por 4 horas e condicionada com 10 mL de hexano. Após foram adicionados 10 mL de hexano, 10 mL de diclorometano e, 10 mL de mistura de acetato de etila e metanol (3:1), respectivamente. A primeira alíquota coletada foi reservada para os *n*-alcano e a segunda para os HPAs, sendo em seguida rotaevaporadas a 45°C e reconstituída com 1 mL de hexano.

A alíquota reconstituída foi analisada por cromatografia gasosa (Agilent Technologies modelo 7890A), acoplada a um espectrômetro de massa triplo quadrupolo (modelo 7000) com amostrador automático (PalSampler). Antes da injeção das amostras, as mesmas foram derivatizadas, com a adição de 50 µL de BSTFA e secagem em estufa a 60°C por 30 minutos. Após, foram injetados 1 µL da amostra, em modo splitless, utilizando uma coluna capilar de sílica HP-5msi 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. O gás de arraste utilizado foi o gás hélio, injetado a um fluxo constante de 1,2 mL min⁻¹. A temperatura do forno programada em duas rampas, de 40°C até 250°C em um taxa de 120°C min⁻¹, permanecendo por 0,5 minuto e de 250°C até 310°C. Já as temperaturas do injetor e do transferline foram de 280°C e a do íon source de 300°C. Para a análise de espectroscopia de massa foi utilizado o monitoramento de reação múltipla, com a fragmentação ocorrendo por impacto de elétrons em 70 eV. O tempo da análise totaliza 15,5 minutos por amostra.

Identificação da macrofauna benthica

A macrofauna bêntica foi triada, identificada e contabilizada com o auxílio de lupa estereoscópica. Para a identificação de alguns organismos foi necessário a utilização de microscópio óptico. Os indivíduos foram identificados até o menor nível taxonômico possível com base nas seguintes chaves e guias de identificação: BRINKHURST; MARCHESE, 1989; DOMÍNGUEZ; FERNANDEZ, 2001; BOUCHARD, 2004; MUGNAI; NESSIMIAN; BAPTISTA, 2010; STRIXINO, 2011; BOLTON, 2012.

Análises estatísticas

A análise de redundância (RDA), um método de ordenação linear, foi realizada para explorar as relações entre a fauna e as variáveis abióticas (AFT, ACE, FLN, FEN, ANT, FLT, PRN, BaA, CRI, BbF, BkF, DahA, BghiP, Incd, BaP, COT, NT, PT e diâmetro do grão), e a variação na distribuição dos pontos de amostragem ao longo dos rios e das coletas. As concentrações de *n*-alcanos foram utilizadas apenas para determinar a origem dos contaminantes não entrando na RDA. Antes da análise, correlações de Spearman foram calculadas para cada par de variáveis abióticas para verificar a colinearidade, e excluir variáveis. Em seguida, as variáveis abióticas selecionadas foram transformadas (raiz quadrada) para preencher os pressupostos do modelo linear. A fauna foi selecionada levando em consideração os grupos dominantes, que representaram aproximadamente 85% dos indivíduos. A matriz biótica foi transformada utilizando raiz quarta, para diminuir a heterogeneidade dos dados, uma vez que espécies amostradas ao longo de um gradiente ambiental tendem a apresentar distribuições unimodais. O RDA foi realizado no software PRIMER 6 (CLARKE; GORLEY, 2006), e para as análises estatísticas foi usado o pacote adicional PERMANOVA+ (ANDERSON et al., 2008). A significância estatística das relações foi avaliada através de testes de permutação de Monte Carlo sob 9999 permutações.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante o período amostral foram encontrados 46 táxons, sendo que os grandes grupos dominantes foram os hirudíneos, os oligoquetas e os insetos, que totalizaram 996 indivíduos (TABELA 5.3). Os hirudíneos somaram 57,4 % do total de indivíduos, sendo que aproximadamente 97% deles pertence ao gênero *Helobdella* (Hirudinea: Glossiphoniidae). Esses organismos são em geral altamente tolerantes à contaminação por compostos orgânicos, ocorrendo em grande número nas margens

de lagos e rios, incluindo rios urbanos consideravelmente degradados (HUGHES; SIDDALL, 2007; KOPERSKI, 2010; RACZYŃSKA; CHOJNACKI; HALUPKA, 2014).

O segundo grupo dominante foi o dos oligoquetas (17,8% do total de indivíduos), representados principalmente pela subfamília Tubificinae (Oligochaeta: Naididae) (TABELA 5.3). Espécies dessa subfamília são usadas como indicadoras de contaminação orgânica, sendo sua presença diretamente associada a nutrição e disponibilidade de alimento (WETZEL, 2001; RAFIA; ASHOK, 2014).

Os insetos, por fim, somaram 14,9% do total, sendo que 29,5% desses indivíduos pertenciam à classe dos dípteros, principalmente do gênero *Chironomus*, também considerado um indicador da entrada de matéria orgânica no ambiente (TABELA 5.3). Foram detectados, também, indivíduos indicadores de boa qualidade ambiental, como das famílias Caenidae e Odontoceridae (Tricoptera) e das subfamílias Tanypodinae e Orthocladinae (Chironomidae) (CALLISTO; MORETTI; GOULART, 2001; SANSEVERINO; NESSIMIAN, 2008).

A composição da comunidade bêntica nos ambientes estudados sugere em geral o aporte de poluentes, evidenciado pela dominância de organismos tolerantes como os *Helobdella*, Tubificinae e *Chironomus*. No entanto, a presença adicional de táxons indicadores de boa qualidade ambiental aumenta a diversidade de organismos em alguns pontos, sugerindo que os rios em questão ainda sustentam suas propriedades e funções naturais.

As concentrações de nutrientes no sedimento variaram muito entre os pontos, com maiores valores médios de nitrogênio total nos pontos PQ1 e IT3 (3,21 mg g⁻¹ e 4,81 mg g⁻¹) (TABELA 5.4). Nesses mesmos pontos também foram encontradas as maiores concentrações médias de fósforo total no sedimento (0,053 mg g⁻¹ e 0,056 mg g⁻¹). As maiores concentrações médias de carbono orgânico total foram detectadas nos pontos PQ1, IT2 e IT3 (31,5 mg g⁻¹; 26,3 mg g⁻¹ e 25,4 mg g⁻¹). O ponto IT3 se encontra logo após uma lagoa, e esse represamento faz com que parte dos nutrientes encontrados na coluna d'água se acumule no sedimento, o que pode explicar as concentrações na região.

Já as baixas concentrações de nutrientes encontradas no ponto IT4 podem ser explicadas pelo maior tamanho médio de grãos (TABELA 5.4), uma vez que sedimentos com diâmetro de grãos maiores tendem a adsorver menos compostos (VIDAL; BECKER, 2006). O maior diâmetro pode também ter influenciado a baixa concentração de HPAs e *n*-alcanos nesse ponto (FIGURA 5.3).

TABELA 5.3 – ABUNDÂNCIA TOTAL DOS TAXÓNS PERTENCENTES AOS GRANDE GRUPOS DOMINANTES ENCONTRADOS NAS 3 COLETAS EM TODOS OS PONTOS

	Família	Subfamília	Gênero	Espécies	Número Total de Indivíduos
Hirudínea	Glossiphoniidae		<i>Helobdella</i>	sp	526
				<i>Helobdella lineata</i>	32
				sp	16
Oligochaeta	Naididae	Tubificinae	<i>Spirosperma</i>	sp	174
					4
		Naidinae		<i>Nais</i>	56
				<i>Pristina</i>	10
				<i>Dero</i>	7
				<i>Dero(Dero)</i>	6
				<i>Paranaïs</i>	3
				<i>Dero(Aulophorus)</i>	1
				sp	3
				sp	9
Diptera	Chironomidae	Chironominae		<i>Chironomus</i>	44
				<i>Polypedilum</i>	36
				<i>Caladomyia</i>	35
				<i>Tanytarsus</i>	9
				<i>Fissimentum</i>	4
				<i>Denopelopia</i>	2
				<i>Goeldichironomus</i>	2
				<i>Riethia</i>	1
		Tanypodinae		<i>Paramerina</i>	1
				<i>Ablasbesmia</i>	1
		Orthoclaadiinae			1
				sp1	3
		Ceratopogonidae			1
					1
		Mesovellidae			1
					1
Hemiptera	Belostomatidae			<i>Belostoma</i>	1
				sp	2
Odonata	Libellulidae				1
					1
Tricoptera	Odontoceridae				1
					1

TABELA 5.4 – VARIAÇÃO MÉDIA E DESVIO PADRÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE NITROGÊNIO TOTAL (NT), FÓSFORO TOTAL (PT) E DAS CARACTERÍSTICAS GRANULOMÉTRICAS

Pontos	NT (mg g ⁻¹)	PT (mg g ⁻¹)	COT (mg g ⁻¹)	% [#]	Diâmetro (µm)*
IT1	1,859 ± 2,16	0,047 ± 0,01	8,2 ± 5,4	36,4 ± 18	17,21 ± 7,1
IT2	3,119 ± 3,09	0,053 ± 0,02	26,3 ± 13	51,8 ± 28	10,46 ± 5,5
IT3	4,815 ± 4,19	0,056 ± 0,01	25,4 ± 25,7	14,9 ± 3	33,23 ± 3,9
IT4	0,765 ± 0,76	0,014 ± 0,01	7,3 ± 7,2	12,5 ± 8	43,11 ± 21,4
PQ1	3,214 ± 3,04	0,038 ± 0,006	31,5 ± 20,1	53,7 ± 11	10,02 ± 2,6
PQ2	1,644 ± 1,58	0,028 ± 0,02	8,7 ± 2,2	50,2 ± 5	9,03 ± 1,9
CE	2,094 ± 1,67	0,022 ± 0,01	17,0 ± 7,7	74,9 ± 20	6,72 ± 2,6

[#] (%) percentagem de sedimentos finos e diâmetro médio dos grãos

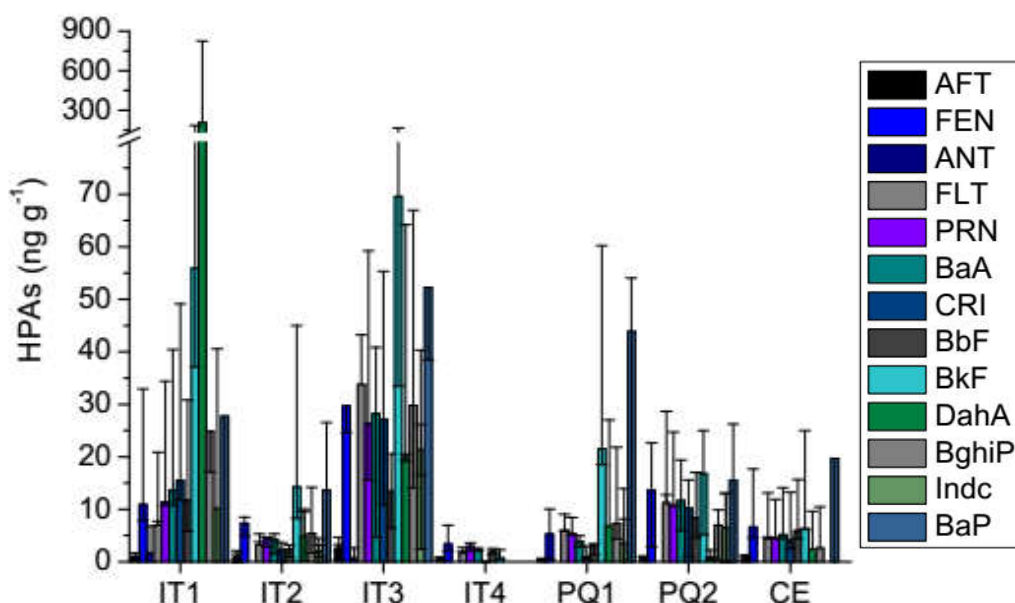


FIGURA 5.3 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS COM OS VALORES DE MÁXIMOS E DE MÍNIMOS DOS HPAs NO SEDIMENTO. IT: RIO ITAQUI; PQ: RIO PEQUENO; CE: CANAL EXTRAVASOR.

O ponto IT3 também concentrou os maiores valores de HPAs, porém a maior concentração de DahA ocorreu no ponto IT1 (206,1 ng g⁻¹) (FIGURA 5.3). Esse composto possui um potencial carcinogênico, sua presença nesse ponto pode estar relacionada a uma contaminação pontual (USEPA, 2008; KIM et al., 2013). Outros compostos potencialmente carcinogênicos, como o BkF e o BaP, que tiveram maiores concentrações no IT3. Não foram detectadas concentrações de NAF e ACE.

De acordo com os valores da razão FLT/PRN (TABELA 5.5) os HPAs, têm na sua maioria fontes provavelmente petrogênicas, excetuando-se nos pontos IT3 e PQ1, onde os valores sugerem fontes pirogênicas. Os valores da razão FLT/(FLT+PRN) indicam as mesmas fontes para os pontos IT3 e PQ1, porém apenas os pontos IT1 e IT4 possuem fontes petrogênicas e os demais pontos possuem fontes mistas. Já a razão LMH/HMW sugere que a origem dos HPAs em todos os pontos foi pirogênica.

As razões BaA/(BaA+CRI) e Indc/(Indc+BghiP) sugeriram fontes de HPAs distintas entre si. Enquanto a razão BaA/(BaA+CRI) indicou como fontes possíveis de HPAs a combustão de produtos derivados de petróleo, a razão Indc/(Indc+BghiP) indicou a combustão de combustíveis líquidos como possível origem de hidrocarbonetos no meio, excetuando-se o ponto IT1 em que se sugere fontes petrogênicas. Não foi possível calcular as razões FEN/ANT e ANT/(FEN+ANT), pois não foi detectado um dos compostos. O mesmo ocorreu nos pontos IT4 e CE para a razão BaA/(BaA+CRI), e ainda em CE para a razão Indc/(Indc+BghiP).

TABELA 5.5 – MÉDIA E DESVIO PADRÃO DAS RAZÕES DE HPAS PARA A DETERMINAÇÃO DE SUAS POSSÍVEIS FONTES.

Pontos	FLT/PRN*	FLT/ (FLT+PRN)*	BaA/ (BaA+CRI)*	Indc/ (Indc+BghiP)*	LMW/HMW*
IT1	0,61±0,05	0,38±0,02	0,53±0,09	0,10±0,18	0,28±0,37
IT2	0,71±0,17	0,41±0,06	0,41±0,36	0,22±0,25	0,51±0,54
IT3	1,13±0,29	0,52±0,06	0,53±0,06	0,46±0,14	0,27±0,23
IT4	0,55±0,10	0,35±0,04	-	-	0,67±0,19
PQ1	1,11±0,05	0,53±0,01	0,86±0,17	0,50±0,57	0,37±0,31
PQ2	0,96±0,23	0,48±0,06	0,57±0,11	0,33±0,30	0,41±0,35
CE	0,82±0,25	0,44±0,07	0,37±0,33	-	0,53±0,46

* FLT:fluoranteno; PRN:pireno; BaA: benzo(a)antraceno; CRI:criseno; Indc: indeno(1,2,3-cd)pireno; BghiP: benzo(ghi)pirileno; LMW: somatória de HPAs com baixo peso molecular; HMW: somatória de HPAs com alto peso molecular

A partir dessas variadas razões pode-se considerar que os hidrocarbonetos presentes nos pontos IT1 e PQ1 possuem origem petrogênicas, enquanto nos demais pontos as fontes desses compostos foram pirogênicas. Isso indica que a interferências antrópica já está interferindo na qualidade do sedimento dos rios estudados, sendo que apenas os pontos IT1 e PQ1 demonstraram ter fontes naturais de HPAs. As incongruências quanto à origem mostrada por algumas das razões aplicadas podem estar relacionadas à presença de uma mistura complexa de HPAs no meio, o que dificulta a determinação das fontes desses compostos na maioria dos pontos.

Com relação aos *n*-alcanos, as cadeias com número ímpar de carbonos foram dominantes, sendo a maior concentração média para *n*-C29 no ponto IT2, de 20220 ng g⁻¹ (FIGURAS 5.5 e 5.6). Os compostos com alto peso molecular (HMW) foram encontrados em maiores concentrações em todos os pontos, sendo os maiores valores encontrados nos pontos IT2 e IT3. Entre os *n*-alcanos considerados de baixo peso molecular (LMW) houve a predominância de compostos com *n*-C17,

que teve maior concentração no ponto IT1 ($379,1 \text{ ng g}^{-1}$) (FIGURA 5.5). Diversos autores sugerem que o predomínio de *n*-alcanos com estruturas de número ímpar de carbonos sobre as cadeias de número par indicam fontes biogênicas de *n*-alcanos. Em especial, o predomínio de cadeias *n*-C29 (encontradas em altas concentrações) indicaria forte contribuição de plantas superiores vasculares (FARRINGTON; TRIPP, 1977; BOEHM; REQUEJO, 1986; PRAHL et al., 1994).

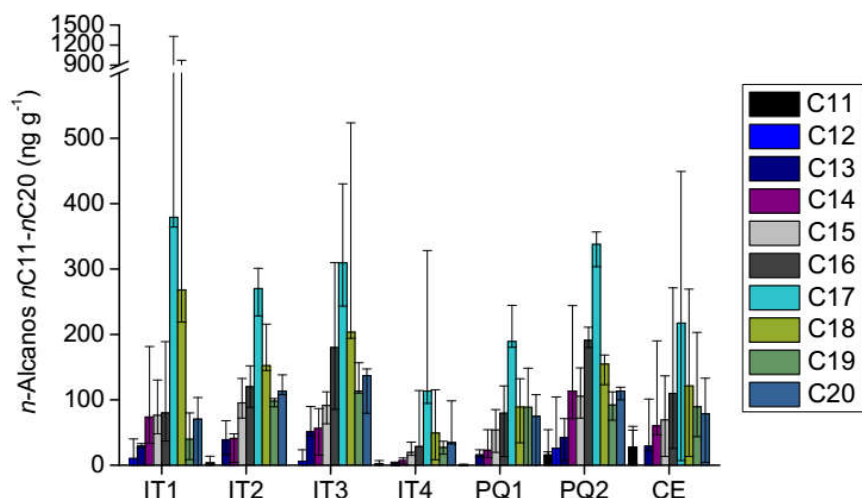


FIGURA 5.4 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS, COM VALORES MÁXIMOS E MÍNIMOS DOS *n*-ALCANOS DE BAIXO PESO MOLECULAR NO SEDIMENTO. IT: RIO ITAQUI; PQ: RIO PEQUENO; CE: CANAL EXTRAVASOR

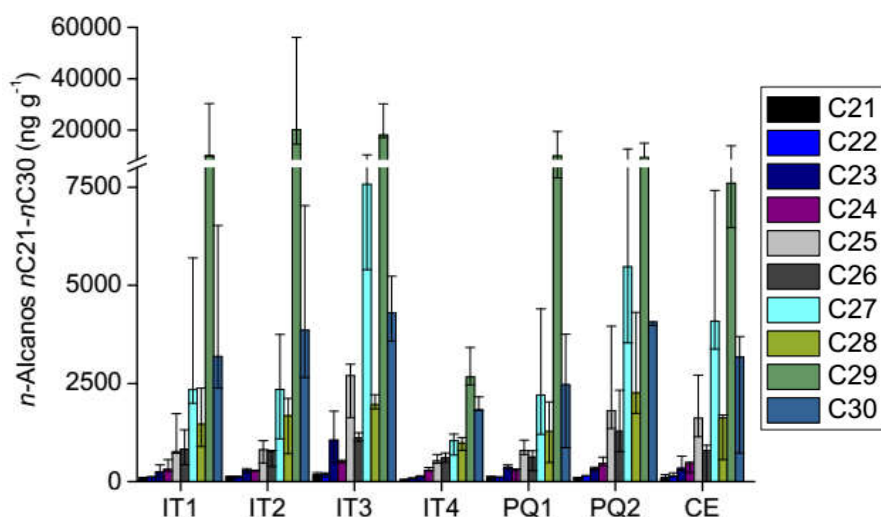


FIGURA 5.5 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS COM VALORES MÁXIMOS E MÍNIMOS DOS *n*-ALCANOS DE ALTO PESO MOLECULAR NO SEDIMENTO. IT: RIO ITAQUI; PQ: RIO PEQUENO; CE: CANAL EXTRAVASOR

A razão LMW/HMW (TABELA 5.6), em que valores abaixo de 1,0 sugerem como principal origem desses compostos plantas vasculares, corroborou a origem desses compostos. Contrariamente, o IPC (Índice Preferencial de Carbono), cujos valores abaixo de 1,0 indicam fontes antrópicas e acima de 4,0 fontes biogênicas,

sugeriu que esses compostos possuem origem mista, ou seja, não há predominância de fontes biogênicas ou antrópicas. Essa ambiguidade nos resultados das razões demonstra que em geral a vegetação que margeia os rios contribui fortemente para o input de hidrocarbonetos nos corpos d'água, mesmo com a entrada de *n*-alcanos e HPAs de origem petrogênica e/ou antrópica na região. Assim como a fauna, o IPC demonstrou que os rios de mananciais estudados já apresentam os efeitos da atividade antropogênica. Neste sentido, tanto fatores naturais quanto antrópicos podem simultaneamente influenciar a dinâmica das comunidades bênticas e a qualidade ambiental desses rios.

TABELA 5.6– RAZÕES DE *n*-ALCANOS PARA A DETERMINAÇÃO DE SUAS POSSÍVEIS FONTES.

Pontos	IPC*	LMW/HMW*
IT1	1,83±0,9	0,04±0,01
IT2	2,91±1,8	0,04±0,03
IT3	3,47±0,6	0,03±0,01
IT4	1,18±0,2	0,03±0,03
PQ1	2,90±0,8	0,04±0,01
PQ2	2,38±1,7	0,05±0,01
CE	2,65±1,7	0,04±0,03

*IPC: Índice Preferencial de Carbono; LMW/HMW: razão entre a concentração de cadeias de baixo peso molecular ($\sum \leq nC_{20}$) sobre alto peso molecular ($\sum \geq nC_{21}$)

O modelo gerado pela análise de redundância (RDA) explicou 70% da variação total dos dados considerando a fauna e as concentrações de HPAs no sedimento (FIGURA 5.4). Sendo que a porcentagem cumulativa dos dois primeiros eixos canônicos foi de 46,2%, o primeiro eixo 27,7% dos dados e o segundo eixo e o segundo 18,5%. Sendo que o R^2 ajustado demonstrou que cerca de 40% dos dados tiveram efeitos significativos no modelo.

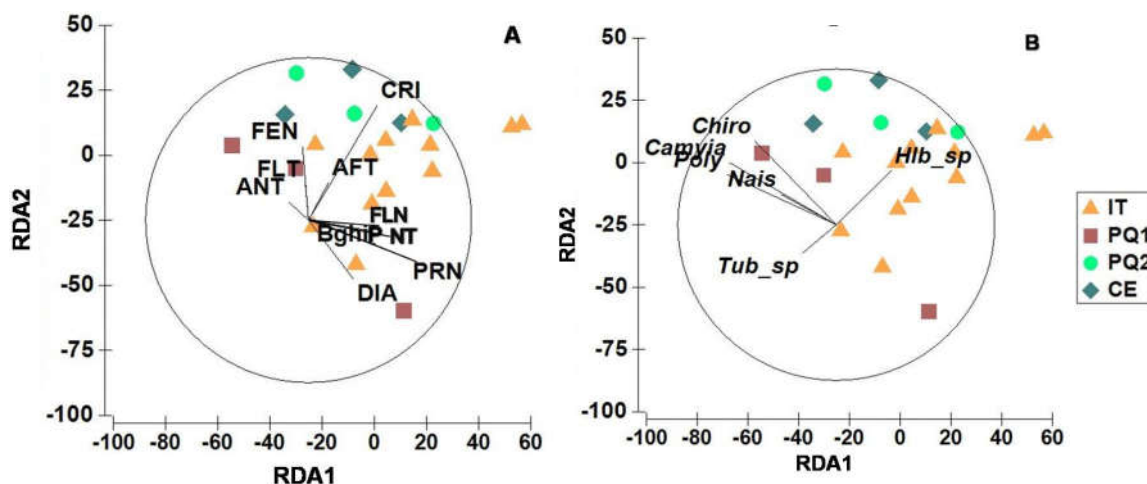


FIGURA 5.6 – PLOTS DA ANÁLISE DE REDUNDÂNCIA (RDA) COM AS RELAÇÕES ENTRE VARIÁVEIS QUÍMICAS (A), GRUPOS DOMINANTES DA FAUNA (B) E OS PONTOS AMOSTRAIS. Hlb_sp: *Helobdella* spp; Tub_sp: *Tubificinae* sp; Chiro: *Chironomus*; Camyia: *Caladomyia*; Poly: *Polypedillum*. Os vetores indicam a direção do aumento para as variáveis estudadas. Os ângulos entre as variáveis nos plots A e B refletem suas correlações (ângulos próximos a 90 indicam não haver correlação, ângulos próximos a 0 indicam alta correlação positiva e ângulos próximos a 180 indicam alta correlação negativa).

O padrão de distribuição de pontos ao longo do eixo RDA1 indicou que o rio Itaqui recebeu carga maior de HPAs a partir da forte correlação crescente com os vetores CRI, FLN e PRN (FIGURA 5.3 e FIGURA 5.4). Os demais pontos não evidenciaram grupamentos ou gradientes de polarização ambiental tão claros. Ainda assim, pode-se inferir que o ponto PQ1 recebe uma menor contribuição desses compostos, provavelmente pelo fato do ponto estar situado em uma área de preservação ambiental. Secundariamente, o fenantreno (FEN) e o diâmetro médio dos grãos (DIA) também influenciaram na distribuição dos pontos ao longo de eixo RDA2. O rio Itaqui foi influenciado, em menor escala, pelo aumento de nitrogênio total (NT) e benzo(g,h,i)pirileno (BghiP) no sedimento. O Canal Extravisor foi influenciado significativamente pela presença de CRI e FEN, e em menor escala acenofitileno (AFT). O mesmo padrão pode ser observado no segundo ponto do rio Pequeno. O primeiro ponto do rio Pequeno foi o menos influenciado pelos HPAs, relacionado mais fracamente à ausência de antraceno (ANT) e presença de fluoranteno (FLT) e FEN, em RDA2.

Os hirudíneos representados pelo gênero *Helobdella* foram os únicos a serem positivamente correlacionados com a presença de HPAs, principalmente no rio Itaqui, onde foram relacionados ao aumento de CRI e em menor escala com AFT. Carman et al. (2000), sugeriram que indivíduos da comunidade bêntica expostos à contaminação crônica por hidrocarbonetos se tornam mais resistente esse tipo de

contaminação, o que pode explicar a alta correlação dos hirudíneos com a presença de CRI. Esses indivíduos também foram fortemente relacionados com o rio Itaquí, o que indica que a abundância dos mesmos foi muito superior que a dos outros táxons nesse rio.

Assim, táxons reconhecidamente tolerantes, como *Chironomus*, *Polypedillum* e *Tubificinae* sp. foram agrupados no lado oposto dos hirudíneos no eixo 1, estando correlacionados com compostos como ANT, FLT e FEN. Esses organismos tolerantes foram agrupados com outros táxon com menor tolerância a gradientes de poluição como os do gênero *Calodomyia* (CALLISTO; MORETTI; GOULART, 2001; STRIXINO, 2011), o que pode indicar estágios iniciais de perturbação, onde organismos tolerantes e sensíveis competem no mesmo ambiente.

A presença de HPAs em áreas de mananciais é preocupante, principalmente devido à sua alta toxicidade. Compostos com alto peso molecular como o CRI e o PRN podem causar efeitos a longo prazo, principalmente por seu alto potencial carcinogênico, o que altera a sobrevivência dos indivíduos e, conseqüentemente, altera a estrutura e função das comunidades bênticas (CARMAN et al., 2000; MARTÍNEZ-LLADÓ et al., 2007; KIM et al, 2013; LEITE et al., 2014). Além disso, organismos como oligoquetas podem bioacumular esses compostos, deixando-os biodisponíveis para outros organismos dos elos superiores da cadeia trófica (HYÖTYLÄINEN; OIKARI, 2004; LEITE, 2008).

5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram detectadas concentrações de HPAs em todos os pontos amostrais, com o maior valor para DahA no primeiro ponto do rio Itaquí. Apesar de o DahA ter apresentado maior concentração, os compostos que mais influenciaram os rios estudados foram o CRI e o PRN. As razões de HPAs indicaram que, de maneira geral, a maioria dos compostos encontrados derivaram de fontes pirogênicas, principalmente da combustão de combustíveis fósseis. Os *n*-alcanos com maior peso molecular foram detectados em maiores concentrações que os de baixo peso molecular, sendo que as cadeias de *n*-C29 tiveram os maiores valores em todos os pontos, evidenciando a influência adicional da vegetação nos rios estudados.

De modo geral, táxons da macrofauna reconhecidamente tolerantes como oligoquetas e *Chironomus* foram negativamente correlacionados com a presença de HPAs no sedimento, principalmente por ocorrerem em menor frequência que

hirudíneos, que dominaram massivamente os pontos amostrados. Assim, os hirudíneos extremamente numerosos foram os táxons tolerantes de maior correlação com HPAs, em especial o CRI. Em linhas gerais, as relações entre a fauna e os contaminantes estudados sugerem que os rios de mananciais começam a ser antropicamente alterados, principalmente o rio Itaquí. A situação é tipicamente inicial, já que as mudanças físicas e químicas do ambiente não foram suficientes para eliminar táxons sensíveis à poluição, como o grupo Tricoptera. Mesmo em intensidade ainda leve, o alto grau de toxicidade dos compostos envolvidos pode gerar impactos preocupantes, uma vez que frequentemente levam à diminuição ou até a perda de importantes funções ecossistêmicas desempenhadas pelo bentos.

6 CONCLUSÃO

As áreas de mananciais têm sido afetadas pelo constante crescimento populacional, e, consequente, degradação das áreas do entorno. Esses corpos hídricos essenciais para o abastecimento urbano estão protegidos pela legislação, sendo que devem possuir parâmetros de qualidade pré-estabelecidos para que possam ser destinados ao consumo. Assim, esses parâmetros foram instituídos no CONAMA pela Resolução nº 357/2005.

Os rios de mananciais estudados estão localizados na região metropolitana de Curitiba (RMC) e abastecem a capital paranaense e parte da RMC. Esses corpos hídricos de modo geral apresentaram boa qualidade ambiental com relação aos parâmetros indicados pelo CONAMA, porém observou-se a presença de compostos tipicamente associados ao despejo de esgotos domésticos, como a cafeína. Este composto se mostrou um indicador mais sensível para detectar a presença de esgoto em águas superficiais que os parâmetros clássicos como os nutrientes (nitrogênio amoniacal total e ortofosfato), além disso, sua presença confirmou que as fontes de carbono no meio são provenientes de efluentes domésticos.

Para determinar a fonte de matéria orgânica no sedimento foram utilizadas razões de esteróis que sugeriram que não há contaminação fecal, porém indicaram que há presença de aporte antrópico. Apesar dos resultados das razões sugerirem predominância de aporte antropogênico, as altas concentrações de sitoesterol, esterol de origem vegetal, indicam que aportes naturais também são importantes na região.

Com relação aos contaminantes emergentes, os parabenos foram detectados em maiores concentrações, tanto na matriz aquosa quanto no sedimento, sendo que o metilparabeno foi detectado em uma frequência de 86% das amostras de águas superficiais e 96% nas amostras de sedimento. Também foram quantificados compostos como triclosan, ibuprofeno, naproxeno, AAS, AS, fenofibrato, E1, EE2 e E2, na água. No sedimento foram detectados os compostos cetoprofeno, AAS, AS, E2, EE2 e etilparabeno. A quantificação de um número maior de compostos na água pode estar diretamente relacionada às características químicas dos compostos estudados, que são hidrofílicos.

A presença desses contaminantes em áreas de mananciais pode ser considerada preocupante, pois compostos como o triclosan e os parabenos tiveram

sua toxicidade comprovada, sendo que sua utilização foi reduzida e até proibida em alguns países. A presença dos hormônios nessas áreas é outro motivo de preocupação, pois são conhecidos com desreguladores endócrinos, podendo afetar não somente os organismos presentes no meio, como também podem estar presentes na água consumida nos centros urbanos, uma vez que o atual sistema de tratamento de água não possui tecnologia para retirar esses compostos. Além disso, a quantificação de compostos com características hidrofílicas no sedimento sugere um aporte constante desses compostos no meio. A falta de legislação quanto à presença desses compostos restringe a identificação e quantificação a estudos acadêmicos, sendo que seu monitoramento não é considerado pelos órgãos de controle ambiental.

Outro grupo de compostos com toxicidade comprovada foi quantificado no sedimento dos rios estudados, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Os HPAs de maior peso molecular foram encontrados em maiores concentrações, sendo que o dibenzo(a,h)antraceno mostrou os maiores valores. HPAs com alto peso molecular são conhecidos por terem efeitos crônicos na fauna, sendo seu efeito no meio de difícil detecção. A presença desses compostos em áreas destinadas ao abastecimento público sugere um comprometimento da qualidade da água, sendo que compostos com potencial carcinogênico podem estar presentes na água tratada sendo consumidos. Além disso, as razões de HPAs sugerem que a origem desses compostos no ambiente é, em sua maioria, derivada da combustão de biomassa, sugerindo novamente uma interferência antrópica na região.

Os *n*-alcanos foram utilizados para determinar a fonte de hidrocarbonetos no meio. A alta concentração de compostos com cadeias com número ímpar de carbono sugere que os hidrocarbonetos alifáticos são de origem biogênica, principalmente de plantas superiores vasculares. O IPC (índice preferencial de carbono) demonstrou que os *n*-alcanos presentes no sedimento possuem fontes mistas, indicando que há uma interferência antrópica no ambiente, porém com menor intensidade.

Os compostos quantificados podem afetar diretamente o equilíbrio ecológico dos mananciais estudados. A macrofauna bêntica, usada nesse estudo como bioindicadora de qualidade ambiental, mostrou que os ecossistemas estão respondendo ao aporte de contaminantes no ambiente. A presença de organismos tipicamente associados ao despejo de esgoto e aumento da concentração de matéria

orgânica no meio aquático, como oligoquetas e chironomídeos do gênero *Chiromus*, pode estar associado à inserção de cargas poluidoras nesses ambientes. Porém, foram encontrados adicionalmente organismos indicadores de boa qualidade ambiental como, por exemplo, indivíduos das famílias Caenidae e Odontoceridae (Tricoptera) e das subfamílias Tanypodinae e Orthocladinae (Chironomidae). Isso indica que, apesar de receberem cargas poluidoras, as comunidades bênticas dos rios ainda mantêm a estrutura indicativa de ambientes de qualidade relativamente boa.

Foram encontradas, por exemplo, correlações positivas entre táxons de poluição, como oligoquetas e hirudíneos, com valores crescentes de ibuprofeno na matriz aquosa e etinilestradiol no sedimento. Insetos do gênero *Chironomus* e *Caladomyia* também foram significativamente correlacionados com as concentrações de metilparabeno no sedimento e com os fármacos triclosan e fenofibrato na água. As correlações entre os HPAs e a maioria dos táxons indicadores de impactos foi em geral negativa, mas sanguessugas tolerantes do gênero *Helobdella* foram significativamente correlacionados com a presença de criseno, indicando que esse organismo podem ser resistentes a esse composto.

Os rios integram tudo que acontece nas áreas de entorno, um sinal de sua conexão íntima com ambientes terrestres, no que diz respeito ao seu uso e ocupação. Assim, as correlações significativas encontradas para a fauna e os contaminantes (com o uso de abordagens multivariadas complexas e robustas para análise de dados além de delineamento amostral devidamente replicado) mostram que os ecossistemas apresentam sinais referentes às mudanças ocorridas nas proximidades, como do adensamento da ocupação no entorno.

Dos resultados obtidos, a melhor qualidade ambiental se encontra no rio Pequeno (PQ1), em uma área de proteção ambiental. Por outro lado, pode-se concluir que o segundo ponto do rio Pequeno (PQ2) apresenta pior qualidade da água. O rio Itaquí, contrariamente, é o que recebe o maior impacto resultante da urbanização de áreas adjacentes. Portanto, as maiores concentrações de contaminantes emergentes e HPAs ao longo de seu percurso. Esses rios são afluentes do rio Iguaçu, estando localizados na sua margem esquerda. Comparados com os afluentes da margem direita do rio Iguaçu, esses rios apresentam melhor qualidade ambiental, mas as pressões da urbanização já sinalizam impactos iniciais,

como pode ser observado pela presença de compostos tóxicos como os HPAs e contaminantes emergentes nos rios estudados.

Entretanto, para uma melhor compreender a relação entre a qualidade da água e ocupação da bacia hidrográfica são necessário estudos toxicológicos mais aprofundados e monitoramentos constantes na região. Esse monitoramento deve incluir parâmetros de água superficial, sedimento e fauna, com delineamentos amostrais devidamente replicados espaço-temporalmente a fim de determinar seguramente como o ecossistema está reagindo à antropização. O monitoramento temporal da fauna é importante para determinar as flutuações “de fundo” das comunidades bênticas ao longo do tempo, fundamental para separar a variabilidade que é fruto de fatores naturais da variabilidade associada aos *inputs* antrópicos.

Além do monitoramento dos parâmetros de qualidade clássicos sugeridos pela resolução CONAMA nº 357/2005, sugere-se o monitoramento das concentrações de cafeína em águas superficiais. A presença de cafeína pode estar diretamente correlacionada como a entrada de outros compostos, com potencial tóxico no meio, como os fármacos e produtos de cuidados pessoais. Assim, esse composto pode servir como base para o monitoramento de outros compostos. O sedimento age no ambiente com um sumidouro para alguns compostos, como os HPAs e parabenos. Eles tendem a ficar inativos nesse compartimento, porém com a intervenção antrópica pode haver a ressuspensão desses contaminantes. O monitoramento do sedimento pode ajudar os órgãos gestores a planejar melhor as intervenções a serem realizadas no local, evitando que esses compostos voltem à coluna d'água.

Assim sugere-se para estudos futuros: análise espaço-temporal da macrofauna bêntica aliada ao contínuo monitoramento dos parâmetros apresentados nessa dissertação, tanto na matriz aquosa quanto do sedimento dos rios estudados; além do monitoramento dos demais rios de mananciais próximos à região estudada, a fim de se determinar como o crescimento urbano da região está afetado as águas coletadas para o abastecimento das populações.

7 REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, P. L.; MAITI, K.; OVERTON, E. B.; ROSENHEIM, B. E.; MARX, B. D. Distributions and accumulation rates of polycyclic aromatic hydrocarbons in the northern Gulf of Mexico sediments. **Environmental Pollution**, v. 212, p. 413-423, 2016.
- ADRIAENSSENS, V.; SIMONS, F.; NGUYEN, L. T. H.; GODDEERIS, B.; GOETHALS, P. L. M.; PAUW, N. Potential of bio-indication of chironomid communities for assessment of running water quality in Flanders (Belgium). **Belgian Journal of Zoology**, v. 134, n. 1, p. 31-40, 2004.
- ALBUQUERQUE, M.; COUTINHO, M.; BORREGO, C. Long-term monitoring and seasonal analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) measured over a decade in the ambient air of Porto, Portugal. **Science of the Total Environment**, v. 543, p. 439-448, 2016.
- ALMEIDA, B. L. **Análise dos processos de desfavelização em São José dos Pinhais – Paraná**. Monografia (Especialização em Gestão Técnica do Meio Urbano), Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2006.
- ALMEIDA, B. L. Ocupação irregular do Guabirotuba - Piraquara/PR e ações de melhoria urbana por meio da intervenção pública. **Planejamento e Políticas Públicas**, v. jul./dez., n. 43, p. 251-271, 2014.
- American Public Health Association (APHA). **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 21 ed., Washington, 2005.
- ANDERSEN, J. An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments. **Water Research**, v. 10, n. 4, p. 329-331, 1976.
- ANDERSON, M.; GORLEY, R. N.; CLARKE, R. K. **Permanova+ for Primer: Guide to software and statistical methods (PRIMER-E)**. Plymouth, UK, 2008.
- ANDREOLI, C. V.; DALARMI, O.; LARA, A.; ANDREOLI, F. Os mananciais de abastecimento do sistema integrado da Região Metropolitana de Curitiba - RMC. **SANARE - Revista Técnica da SANEPAR**, v. 12, n. 12, p. 1-11, 1999.
- ARAÚJO C. J. **Estudo da eficiência do tratamento de efluentes domésticos da cidade de Araraquara-SP na remoção de hormônios sexuais**. 84f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Instituto de Química - Universidade de São Carlos, São Paulo, 2006.
- ARCHER, E.; PETRIE, B.; KASPRZYK-HORDERN, B.; WOLFAARDT, G. M. The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. **Chemosphere**, v. 174, p. 437-446, 2017.
- ARISTIZABAL-CIRO, C.; BOTERO-COY, A. M.; LÓPEZ, F. J.; PEÑUELA, G. A. Monitoring pharmaceuticals and personal care products in reservoir water used for drinking water supply. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 8, p. 7335-7347, 2017.
- BAKER, A. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 5, p. 948- 953, mar. 2001.

BARRA, A.; TOPP, E.; GRENNI, P. Biodegradation and effects on natural microbial communities: A review. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 106, p. 25-36, 2015.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment and mussels of the Western Mediterranean Sea. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 17, n. 5, p. 765-776, 1998.

BAZIN, I.; GADAL, A.; TOURAUD, E.; ROIG, H. Hidroxy benzoate preservatives (parabens) in environment: Data for environmental toxicity assessment. In: FATT-KASSINOS, D.; BESTER, K.; KÜMMERER, K. (Ed.). **Xenobiotics in the urban water cycle**. Netherlands: Springer, 2010. p. 245-257.

BEHERA, S. K.; KIM, H. W.; OH, J. E.; PARK, H. S. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4351-4360, 2011.

BELAN, T. A. Benthos abundance pattern and species composition in conditions of pollution in Amursky Bay (the Peter the Great Bay, the Sea of Japan). **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, p. 1111-1119, 2003.

BEM, C. C. **Macroinvertebrados bentônicos - estratégia de monitoramento para a gestão de recursos hídricos**. 177f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Setor de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015

BEM, C. C.; DOMBROSKI, L. F. **Manual de procedimentos analítico aplicado ao monitoramento de parâmetros associados à qualidade de água em corpos aquáticos**. 2. ed. Curitiba, 2016.

BEM, C. C.; HIGUTI, J.; AZEVEDO, J. C. R. Qualidade da água de um ambiente lótico sob impacto antropogênico e sua comunidade bentônica. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, São Paulo, v. 20, n. 2, p. 418-429, abr./jun. 2015.

BESCIAC, N. C. Gestão metropolitana: A unidade territorial de planejamento do Itaquí como instrumento de região metropolitana de Curitiba. In: XVI ENANPUR, 2015, Belo Horizonte. **Anais de Congresso**. Belo Horizonte, 2015. p. 1-21.

BETTIN, S. M.; FRANCO, D. W. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em aguardentes. **Ciência e Tecnologia em Alimentos**, v. 25, n. 2, p. 234-238, 2005.

BIACHE, C.; MANSUY-HUAULT, L.; FAURE, P. Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: Implications for the source identifications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 267, p. 31-39, 2014.

BLUME, K. K.; MACEDO, J. C.; MENEGUZZI, A.; SILVA, L. B.; QUEVEDO, D. M.; RODRIGUES, M. A. S. Water quality assessment of the Sinô River, Southern Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 70, n. 4, p. 1185-1193, 2010.

BOEHM, P.D.; REQUEJO, A.G. Overview of the recent sediment hydrocarbon geochemistry of Atlantic and Gulf coast outer continental shelf environments. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. v.23, p. 29-58, 1986.

BORCARD, D.; GILLET, F.; LEGENDRE, P. Unconstrained ordination. In: **Numerical Ecology with R**. New York: Springer, 2011. p. 115-151.

BOLLMANN, H. A.; EDWIGES, T. Avaliação da qualidade das águas do Rio Belém, Curitiba-PR, com o emprego de indicadores quantitativos e perceptivos. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 443-452, 2008.

BOLONG, N.; ISMAIL, A. F.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 238, n. 1-3, p. 229-246, 2009.

BOLTON, M. J. **Ohio EPA supplemental keys to the larval Chironomidae (Diptera) of Ohio and Ohio Chironomidae checklist**. Ohio: Ohio Environmental Protection Agency, 2012.

BOTTONI, P.; CAROLI, S.; CARACCILOLO, A. B. Pharmaceuticals as priority water contaminants. **Toxicological and Environmental Chemistry**, v. 92, n. 3, p. 549-565, 2010.

BOURBONNIERE, R. A.; MEYERS, P. A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. **Limnology and Oceanography**, v. 41, n. 2, p. 352-359, 1996.

BOUCHARD, R. W. **Guide to Aquatic Invertebrates of the Upper Midwest**. 1. ed. Mineápolis: Regents of the University of Minnesota, 2004.

BRAUSCH, J. M.; RAND, G. M. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. **Chemosphere**, v. 82, n. 11, p. 1518-1532, 2011.

BRASIL. Lei nº 7.803, de 18 de julho de 1989. Altera a redação da Lei nº 4.771, de 15 de setembro de 1965, e revoga as Leis nºs 6.535, de 15 de junho de 1978, e 7.511, de 7 de julho de 1986. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 jul. 1989.

BRASIL. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 9 jan. 1997.

BRASIL. Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 12 fev. 1998.

BRASIL. Lei nº 11.428, de 22 de dezembro de 2006. Dispõe sobre a utilização e proteção da vegetação nativa do Bioma Mata Atlântica, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 22 dez. 2006.

BRAY, E. E.; EVANS, E. D. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 22, p. 2-15, 1961.

BRINKHURST, R. O.; MARCHESE, M. R. **Guía para la identificación de oligoquetos acuáticos continentales de Sud y Centroamérica**. Santa Fé: Clímax, 1989.

BROZINSKI, J.M.; LAHTI, M.; MEIERJOHANN, A.; OIKARI, A.; KRONBERG, L. The anti-inflammatory drugs diclofenac, naproxen and ibuprofen are found in the bile of wild fish caught downstream of a wastewater treatment plant. **Environmental Science and Technology**, v. 47, p. 342-348, 2013.

BUERGE, I. J.; POIGER, T.; MULLER, M. D.; BUSER, H. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 4, p. 691-700, 2003.

BUJAGIĆ, I. M.; GRUJIĆ, S.; JAUKOVIĆ, Z.; LAUSEVIĆ, M. Sterol ratios as a tool for sewage pollution assessment of river sediments in Serbia. **Environmental Pollution**, v. 213, p. 76-83, 2016.

CALLISTO, M.; MORETTI, M.; GOULART, M. Macroinvertebrados bentônicos como ferramenta para avaliar a saúde de riachos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 6, p. 71-82, 2001.

CAMARGO, J. A.; ALONSO, Á. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems : A global assessment. **Environmental International**, v. 32, p. 831-849, 2006.

CAMMACK, W. K. L.; KALFF, J.; PRAIRIE, Y. T.; SMITH, E. M. Fluorescent dissolved organic matter in lakes: Relationships with heterotrophic metabolism. **Limnology and Oceanography**, v. 49, n. 6, p. 2034-2045, 2004.

CAÑEDO-ARGÜILLES, M.; BOGAN, M. T.; LYTLE, D. A.; PRAT, N. Are Chironomidae (Diptera) good indicators of water scarcity? Dryland streams as a case study. **Ecological Indicators**, v. 71, p. 155-162, 2016.

CANELA, M. C.; JARDIM, W. F.; SODRÉ, F. F.; GRASSI, M. T. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil**. 1 ed. São Carlos: Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA), 2014.

CANTWELL, M. G.; KATZ, D. R.; SULLIVAN, J. C.; BORCI, T.; CHEN, R. F. Caffeine in Boston Harbor past and present, assessing its utility as a tracer of wastewater contamination in an urban estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 108, n. 1-2, p. 321-324, 2016.

CARACCILO, A. B.; TOPP, E.; GRENNI, P. Pharmaceuticals in the environment: biodegradation and effects on natural microbial communities. A review. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 106, p. 25-36, 2015.

CARBALLA, M.; OMIL, F.; TERNES, T.; LEMA, J. M. Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge. **Water Research**, v. 41, n. 10, p. 2139-2150, 2007.

CARMAN, K. R.; FLEEGER, J. W.; POMARICO, S. M. Does historical exposure to hydrocarbon contamination alter the response of benthic communities to diesel contamination? **Marine Environmental Research**, v. 49, p. 255-278, 2000.

CARMONA, E.; ANDREU, V.; PICÓ, Y. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin : From waste to drinking water. **Science of the Total Environment**, v. 484, p. 53-63, 2014.

CARPINTEIRO, J.; QUINTANA, J. B.; CARRO, A. M.; LORENZO, R. A.; CELA, R. Solid-phase microextraction with on-fiber derivatization for the analysis of anti-inflammatory drugs in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1024, p. 1-8, 2004.

CARREIRA, R. S.; WAGENER, A. L. R.; READMAN, J. W. Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space-time variations. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 60, p. 587-598, 2004.

CARVALHO, W. S.; DOURADO, J. D. A.; FERNANDES, P. S. R.; BERNARDES, B. O.; MAGALHÃES, C. R. Consumo e perda de água potável na região metropolitana do Rio de Janeiro. **Revista Produção e Desenvolvimento**, v. 1, n. 3, p. 80–89, 2015.

CHAMPE, P.C., HARVEY, R. A., FERRIER, D.R. **Bioquímica Ilustrada**. 3. ed. New Jersey: Artmed, 2006.

CHEN, Z.; PAVELIC, P.; DILLON, P.; NAIDU, R. Determination of caffeine as a tracer of sewage effluent in natural waters by on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with diode-array detection. **Water Research**, v. 36, n. 19, p. 4830-4838, 2002.

CHERIK, D.; BENALI, M.; LOUHAB, K. Occurrence , ecotoxicology , removal of diclofenac by adsorption on activated carbon and biodegradation and its effect on bacterial community: A review. **Word Scientific News**, v. 10, p. 116-144, 2015.

CHEVALIER, N.; SAVOYE, N.; DUBOIS, S.; LAMA, M.; DAVID, V.; LECROART, P.; MÉNACH, K.; BUDZINSKI, H. Precise indices based on *n*-alkane distribution for quantifying sources of sedimentary organic matter in coastal systems. **Organic Geochemistry**, v. 88, p. 69-77, 2015.

CHUEH, A. M.; SANTOS, L. J. C. Análise do potencial de degradação ambiental na bacia hidrográfica do rio Pequeno em São José dos Pinhais/PR, por meio do DFC - Diagnóstico Físico Conservacionista. **Revista RA'EGA - O Espaço Geográfico em Análise**, n. 10, p. 61-71, 2005.

CLARKE, K. R.; GORLEY, R. N. **PRIMER v6: user manual/tutorial (Plymouth routines in multivariate ecological research)**. Plymouth: Primer-E Ltd, 2006.

CLEUVERS, M. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 59, p. 309-315, 2004.

COBLE, P. G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. **Marine Chemistry**, v. 51, n. 4, p. 325-346, 1996.

COMITÊ DAS BACIAS DO ALTO IGUAÇU E AFLUENTES DO ALTO RIBEIRA (COALIAR). Resolução nº 04, de 11 de julho de 2013. Aprova proposição de atualização do enquadramento dos corpos de águas superficiais de domínio de Estado do Paraná, na área de abrangência do Comitê das Bacias do Alto Iguaçu e Afluentes do Alto Ribeira, em classes, de acordo com os usos preponderantes. **Constituição do Estado do Paraná**, Curitiba, 1989.

COMMENDATORE, M. G.; ESTEVES, J. L.; COLOMBO, J. C. Hydrocarbons in coastal sediments of Patagonia, Argentina: levels and probable sources. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 11, p. 989-998, 2000.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, nº 053, 18 mar. 2005. Seção1, p.58-63.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução n° 397, de 3 de abril de 2008. Altera o inciso II do § 4° e a tabela X do § 5°, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho do Meio Ambiente - CONAMA n° 357, de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n° 066, 7 abr. 2008. Seção1, p.68-69.

CORBI, J. J.; TRIVINHO-STRIXINO, S. Chironomid species are sensitive to sugarcane cultivation. **Hydrobiologia**, v. 785, p. 91-99, 2017.

CROUE, J. P.; BENEDETTI, M. F.; VIOLLEAU, D.; LEENHEER, J. A. Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: Evidence for the presence of nitrogenous binding site. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 2, p. 328-336, 2003.

CRUZ-MORATÓ, C.; FERRANDO-CLIMENT, L.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D.; MARCO-URREA, E.; VICENT, T.; SARRÀ, M. Degradation of pharmaceuticals in non-sterile urban wastewater by *Trametes versicolor* in a fluidized bed bioreactor. **Water Research**, v. 47, n. 14, p. 5200-5210, 2013.

CUMMINS, K. W. Tropicdc relations of aquatic insects. **Annual Review of Entomology**, v. 18, p. 183-206, 1973.

DAXENBERGER, A. Pollutants with androgen-disrupting potency. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 104, n. 2, p. 124-130, 2002.

DE LUCA, G.; FURESI, A.; MICERA, G.; MICERA, G.; PANZANELLI, A.; PIU, P. C.; PILO, M. I.; SPANO, N.; SANNA, G. Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy). **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, p. 1223-1232, 2005.

DÍAZ-CRUZ, M. S.; ALDA, M. J. L.; BARCELÓ, D. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 340-351, 2003.

DINIZ, M. S.; MAURÍCIO, R.; PETROVIC, M.; ALDA, M.J. L.; AMARAL, L.; PERES, I.; BARCELÓ, D.; SANTANA, F. Assessing the estrogenic potency in a Portuguese wastewater treatment plant using an integrated approach. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 10, p. 1613-1622, 2010.

DODDS, W. K.; SMITH, V. H. Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in streams. **Inland Water**, v. 6, p. 155-164, 2016.

DOMÍNGUEZ, E.; FERNANDEZ, H. R. **Guía para la determinación de los artrópodos bentónicos Sudamericanos**. Tucumán: Universidad Nacional de Tucumán, 2001.

DUSSAULT, E. B.; BALAKRISHNAN, V. K.; SVERKO, E.; SOLOMON, K. R.; SIBLEY, P. K. Toxicity of human pharmaceuticals and personal care products to benthic invertebrates. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 27, n. 2, p. 425-32, 2008.

EGRES, A. G.; MARTINS, C. C.; OLIVEIRA, V. M. DE; LANA, P. C. Effects of an experimental in situ diesel oil spill on the benthic community of unvegetated tidal flats in a subtropical estuary (Paranaguá Bay, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 12, p. 2681-2691, 2012.

ESLAMI, A.; AMINI, M. M.; YAZDANBAKHS, A. R.; RASTKARI, N.; MOHSENI-BANDPEI, A.; NASSERI, S.; PIROTI, E.; ASADI, A. Occurrence of non-steroidal anti-inflammatory drugs in Tehran source water, municipal and hospital wastewaters, and

their ecotoxicological risk assessment. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 734, p. 1-15, 2015.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 2. Ed. São Carlos: Interciência, 1998.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 3. Ed. São Carlos: Interciência, 2011.

EUROPEAN UNION (EU). **Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy**. 2013.

FARIA, D. M. DE; TREMARIN, P. I.; LUDWIG, T. A. V. Diatomáceas perifíticas da represa Itaquí, São José dos Pinhais, Paraná: *Fragilariales, Eunotiales, Achnanthes e Gomphonema Ehrenberg*. **Biota Neotropica**, v. 10, n. 3, p. 415-427, 2010.

FARRÉ, M. L. A.; PÉREZ, S.; KANTIANI, L.; BARCELÓ, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 11, p. 991-1007, 2008.

FARRINGTON, J.W.; TRIPP, B.W. Hydrocarbons in western North Atlantic surface sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 41, p.1627-1641, 1977.

FENOFIBRATO: comprimidos. Responsável técnico Adriana Pinheiro Coelho. Hostolândia: EMS SIGMA PHARMA LTDA, 2014. 1 bula de remédio.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 76, n. 2, p. 122-159, 2006.

FERRARI, B.; PAXÉUS, N.; GIUDICE, R. LO; POLLIO, A.; GARRIC, J. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: Study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 55, n. 3, p. 359-370, 2003.

FERREIRA, A. P.; CUNHA, C. D. L. N. Anthropogenic pollution in aquatic environment: development of a caffeine indicator. **International Journal of Environmental Health Research**, v. 15, n. 4, p. 303-311, 2005.

FERRINGTON, L. C. Global diversity of non-biting midges (Chironomidae; Insecta-Diptera) in freshwater. **Hydrobiologia**, v. 595, p. 447-455, 2008.

FILHO, A. C. P.; BONDAROVSKY, S. H. Água, bem econômico e de domínio público. **Revista CJE**, v. set./dez., n. 12, p. 13-16, 2000.

FOWLER, P.; BAIRD, D.; BUCKLIN, R.; YERLAN, S.; WATSON, C.; CHAPMAN, F. Microcontrollers in recirculating aquaculture systems. **University of Florida**, v. EES-326, p. 1-7, 1994.

FRENA, M.; BATAGLION, G. A.; TONNETTO, A. E.; EBERLIM, M. N.; ALEXANDRE, M. R.; MADUREIRA, L. A. S. Assessment of anthropogenic contamination with sterol markers in surface sediments of a tropical estuary (Itajaí-Açu, Brazil). **Science of the Total Environment**, v. 544, p. 432-438, 2016.

GARCÍA, S. O.; PINTO, G. P.; ENCINA, P. G.; MATA, R. I. Consumption and occurrence of pharmaceutical and personal care products in the aquatic environment in Spain. **Science of the Total Environment**, v. 444, p. 451-465, 2013.

GARDINALI, P. R.; ZHAO, X. Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography: Atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry (LC-APCI-MS). **Environment International**, v. 28, n. 6, p. 521-528, 2002.

GEARING, P.; GEARING, J. N.; LYTLLE, T. F.; LYTLLE, J. S. Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 40, p. 1005-1017, 1976.

GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas, ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal**. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

GIEBUŁTOWICZ, J.; NAŁECZ-JAWECKI, G. Occurrence of antidepressant residues in the sewage-impacted Vistula and Utrata rivers and in tap water in Warsaw (Poland). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 104, n. 1, p. 103-109, 2014.

GINEBRED, A.; MUÑOZ, I.; ALDA, M. L.; BRIX, R. Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). **Environment International**, v. 36, n. 2, p. 153-162, 2010.

GLASBY, T. M.; UNDERWOOD, J. Sampling to differentiate between pulse and press perturbations. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 42, n. 3, p. 241-252, 1995.

GLEICK, P. H.; CHRISTIAN-SMITH, J. **The World's Water**. Washington: Inland Press, 2014.

GOGOU, A.; BOULOUBASSI, I.; STEPHANOU, E. G. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. **Marine Chemistry**, v. 68, p. 265-282, 2000.

GONÇALVES, E. S.; RODRIGUES, S. V.; SILVA-FILHO, E. V. The use of caffeine as a chemical marker of domestic wastewater contamination in surface waters: seasonal and spatial variations in Teresópolis, Brazil. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 12, n. 2, p. 192-202, 2017.

GONZALES-OREJA, J. A.; SAIZ-SALINAS, J. I. Short-term spatio-temporal changes in urban pollution by means of faecal sterols analysis. **Marine Pollution Bulletin**, v. 36, p. 868-875, 1998.

GOODSELL, P. J.; UNDERWOOD, A. J.; CHAPMAN, M. G. Evidence necessary for taxa to be reliable indicators of environmental conditions or impacts. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 3, p. 323-331, 2009.

GRACIA-LOR, E.; SANCHO, J. V.; HERNÁNDEZ, F. Multi-class determination of around 50 pharmaceuticals, including 26 antibiotics, in environmental and wastewater samples by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 16, p. 2264-2275, 2011.

GRIMALT, J.; FERNÁNDEZ, P.; BAYONA, J. M.; ALBAIGÉS, J. Assessment of fecal

sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. **Environmental Science and Technology**, v. 24, n. 3, p. 357-363, 1990.

GRUNG, M.; KÄLLQVIST, T.; SAKSHAUG, S.; SKURTVEIT, S.; THOMAS, K. V. Environmental assessment of Norwegian priority pharmaceuticals based on the EMEA guideline. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 71, n. 2, p. 328-340, 2008.

GUINAN, J.; CHARLESWORTH, M.; SERVICE, M.; OLIVER, T. Sources and geochemical constraints of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of two Northern Irish sea-loughs. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, n. 11, p. 1073-1081, 2001.

GUO, W.; PEI, Y.; YANG, Z.; CHEN, H. Historical changes in polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) input in Lake Baiyangdian related to regional socio-economic development. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, n. 1-3, p. 441-449, 2011.

GUO, W.; YANG, L.; HONG, H.; STEDMON, C. A.; WANG, F.; XU, J.; XIE, Y. Assessing the dynamics of chromophoric dissolved organic matter in a subtropical estuary using parallel factor analysis. **Marine Chemistry**, v. 124, n. 1-4, p. 125-133, 2011.

HAMAN, C.; DAUCHY, X.; ROSIN, C.; MUNOZ, J. F. Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review. **Water Research**, v. 68, p. 1-11, 2015.

HARITASH, A. K.; KAUSHIK, C. P. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, p. 1-15, 2009.

HARRELL, F. E. Hmisc: harrell miscellaneous. **R package version**, v. 3, n. 2, 2008.

HARRIS, K. A.; YUNKER, M. B.; DANGER, N.; ROSS, P. S. Sediment-associated aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal British Columbia, Canada: Concentrations, composition, and associated risks to protected sea otters. **Environmental Pollution**, v. 159, p. 2665-2674, 2011.

HE, Y.; MENG, W.; XU, J.; ZHANG, Y. Spatial distribution and potential toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Liaohe River Basin, China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 193, n. 188, p. 1-10, 2016.

HELLAWELL, J. M. **Biological indicators of freshwater pollution and environmental management**. New York: Elsevier, 1986.

HENDERSON, R. K.; BAKER, A.; MURPHY, K. R.; HAMBLY, A.; STUETZ, R. M.; KHAN, S. J. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review. **Water Research**, v. 43, n. 4, p. 863-881, 2009.

HERNANDO, M. D.; MEZCUA, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; BARCELÓ, D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. **Talanta**, v. 69, p. 334-342, 2006.

HUDSON, N.; BAKER, A.; REYNOLDS, D. Fluorescence analysis of dissolved matter in natural, waste and polluted waters: A review. **River Research and Applications**, v. 23, p. 631-649, abr., 2007.

HUGHES, J. L.; SIDDALL, M. E.. **A new species of leech from the New York metropolitan area**. **American Museum Novitates**, no. 3578. New York, 2007.

HUTT, A. J.; CALDWELL, J. The metabolic chiral inversion of 2-arylpropionic acids - a novel route with pharmacological consequences. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 35, n. 11, p. 693-704, 1983.

HYLAND, J.; BALTHIS, L.; KARAKASSIS, I.; MAGNI, P.; PETROV, A.; SHINE, J.; VESTERGAARD, O.; WARWICK, R. Organic carbon content of sediments as an indicator of stress in the marine benthos. **Marine Ecology Progress Series**, v. 295, p. 91-103, 2005.

HYÖTYLINEN, T.; OIKARI, A. Bioaccumulation of PAHs from creosote-contaminated sediment in a laboratory-exposed freshwater oligochaete, *Lumbriculus variegatus*. **Chemosphere**, v. 57, p. 159-164, 2004.

IDE, A. H.; CARDOSO, F. D.; MARQUES, M. M.; KRAMER, R. D.; AZEVEDO, J. C. R.; MIZUKAWA, A. Utilização da cafeína como indicador de contaminação por esgotos domésticos na Bacia do Alto Iguaçu. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 18, n. 2, p. 201-211, 2013.

IDE, A. H., **Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal no rio Iguaçu e seus afluentes**. 119f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

JACOBS, L. E.; FIMMEN, R. L.; CHIN, Y. P.; MASH, H. E.; WEAVERS, L. K. Fulvic acid mediated photolysis of ibuprofen in water. **Water Research**, v.45, n. 15, p. 4449-4458, 2011.

JAKIMSKA, A.; HUERTA, B.; BARGAŃSKA, Ż.; KOT-WASIK, A.; RODRÍGUEZ-MOAZ, A.; BARCELÓ, D. Development of a liquid chromatography-tandem mass spectrometry procedure for determination of endocrine disrupting compounds in fish from Mediterranean rivers. **Journal of Chromatography A**, v. 1306, p. 44-58, 2013.

JAWAIR, H. J.; SALMAN, J. M.; ABAID, Z. H. Spatial and temporal distribution of benthic oligochaeta in Euphrates River, Middle of Iraq. **Mesopotamia Environmental Journal**, v. 1, n. 1, p. 1-6, 2014.

JOHNSON, R. K.; WIEDERHOLM, T.; ROSENBERG, D. M. Freshwater biomonitoring using individual organisms, populations, and species assemblages of benthic macroinvertebrates. In: ROSENBERG, D. M.; RESH, V. H. **Freshwater Biomonitoring and Benthic Macroinvertebrates**. New York: Chapman and Hall, 1993. p. 195-233.

KALE, V. S. Consequence of temperature, pH, turbidity and dissolved oxygen water quality parameters. **International Advanced Research Journal in Scienc, Engineering and Technology**, v. 3, n. 8, p. 186-190, 2016.

KIM, K.; ARA, S.; KABIR, E.; BROWN, R. J. C. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. **Environment International**, v. 60, p. 71-80, 2013.

KLIEGMAN, S.; EUSTIS, S. N.; ARNOLD, W. A.; MCNEILL, K. Experimental and theoretical insights into the involvement of radicals in triclosan phototransformation. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 13, p. 6756-6763, 2013.

KLIEWER, S. A.; SUNDSETH, S. S.; JONES, S. A.; BROWN, P.J.; WISELY, G. B.; KOBLE, C. S.; DEVCHAND, P.; WAHLI, W.; WILLSON, T. M.; LENHARD, J. M.; LEHMANN, J. M. Fatty acids and eicosanoids regulate gene expression through direct

interactions with peroxisome proliferator-activated receptors alpha and gamma. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 94, n. 9, p. 4318-23, 1997.

KNAPIK, H. G.; FERNANDES, C. V. S.; AZEVEDO, J. C. R. DE; PORTO, M. F. DO A. Applicability of fluorescence and absorbance spectroscopy to estimate organic pollution in rivers. **Environmental Engineering Science**, v. 31, n. 12, p. 1-11, 2014.

KOPERSKI, P. Urban environments as habitats for rare aquatic species: The case of leeches (Euhirudinea, Clitellata) in Warsaw freshwaters. **Limnologica**, v. 40, p. 233-240, 2010.

KOSMA, C. I.; LAMBROPOULOU, D. A.; ALBANIS, T. A. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: occurrence, removal and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 466-467, p. 421-438, 2014.

KOUMAKI, E.; MAMAS, D.; NOUTSOPOULOS, C. Environmental fate of non-steroidal anti-inflammatory drugs in river water/sediment systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 233-241, 2017.

KOZAK, K.; RUMAN, M.; KOSEK, K.; KARASIŃSKI, G.; STACHNIK, Ł.; POLKOWSKA, Ż. Impact of volcanic eruptions on the occurrence of PAHs compounds in the aquatic ecosystem of the southern part of West Spitsbergen. **Water**, v. 9, n. 42, p. 1-21, 2017.

KRAMER, R. D. **Bacia hidrográfica do Alto Iguaçu : caracterização física e química e determinação de diclofenaco, ibuprofeno e paracetamol**. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

KRAMER, R. D.; MIZUKAWA, A.; IDE, A. H.; MARCANTE, L. O.; DOS SANTOS, M. M.; AZEVEDO, J. C. R. Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 3, p. 657-667, 2015.

KRAMER, R. D. **Avaliação do desempenho ambiental de uma ETE considerando a presença dos contaminantes emergentes**. 202f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

KRISTENSEN, E.; PENHA-LOPES, G.; DELEFOSSE, M.; VALDEMARSEN, T.; QUINTADA, C. O.; BANTA, G. T. What is bioturbation? The need for a precise definition for fauna in aquatic sciences. **Marine Ecology Progress Series**, v. 446, p. 285-302, 2012.

KRÜGER, G. C. T.; CARVALHO, C. E. V.; FERREIRA, A. G.; GONÇALVES, G. M.; TRUCCOLO, E. C.; SCHETTINI, C. A. F. Dinâmica de carbono orgânico dissolvido no Estuário do Rio Paraíba do Sul, sob diferentes condições de maré e descarga fluvial. **Atlântica**, v. 25, n. 1, p. 27-33, 2003.

KÜMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2354-2366, 2009.

KUSTER, M.; LÓPEZ DE ALDA, M. J.; HERNANDO, M. D.; PETROVIC, M.; MARTÍN-ALONSO, J.; BARCELÓ, D. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens,

progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat River basin (Barcelona, Spain). **Journal of Hydrology**, v. 358, n. 1-2, p. 112-123, 2008.

LAM, M. W.; YOUNG, C. J.; BRAIN, R. A.; JOHNSON, D. J.; HANSON, M. A.; WILSON, C. J.; RICHARDS, S. M.; SOLOMON, K. R.; MABURY, S. A. Aquatic persistence of eight pharmaceuticals in a microcosm study. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 23, n. 6, p. 1431-1440, 2004.

LEENHEER, J. J. A.; CROUÉ, J. P. Peer reviewed: characterizing aquatic dissolved organic matter. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 1, p. 18A-26A, 2003.

LEI, B.; KANG, J.; WANG, X.; LIU, Q. The toxicity of sediments from Taihu Lake evaluated by several in vitro bioassays. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 3419-3430, 2015.

LEITE, D. S.; SANDRINI-NETO, L.; CAMARGO, M. Z.; THOMAS, M. C.; LANA, P. C. Are changes in the structure of nematode assemblages reliable indicators of moderate petroleum contamination? **Marine Pollution Bulletin**, v. 83, n. 1, p. 38-47, 2014.

LEITE, N. F. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e Bifenilas Policloradas (PCBs) em sedimentos: desenvolvimento analítico e diagnóstico ambiental**. 144f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

LEEMING, R., STARK, J.S., SMITH, J.J. Novel use of faecal sterols to assess human faecal contamination in Antarctica: a likelihood assessment matrix for environmental monitoring. **Antarctic Science**, v.27, p. 31-43, 2015.

LI, W.; GAO, L.; SHI, Y.; WANG, Y.; LIU, J.; CAI, Y. Spatial distribution, temporal variation and risks of parabens and their chlorinated derivatives in urban surface water in Beijing, China. **Science of the Total Environment**, v. 539, p. 262-270, 2016.

LIAO, C.; LEE, S.; MOON, H.-B.; YAMASHITA, N.; KANNAN, K. Parabens in sediment and sewage sludge from the United States, Japan, and Korea: spatial distribution and temporal trends. **Environment Science & Technology**, v. 47, p. 10895-10902, 2013.

LIU, W.; ZHANG, L.; FAN, L.; LIN, Z.; CAU, Y.; WEI, Z.; CHEN, G. An improved hollow fiber solvent-stir bar microextraction for the preconcentration of anabolic steroids in biological matrix with determination by gas chromatography - mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1233, p. 1-7, 2012.

LÖFFLER, D.; RÖMBKE, J.; MELLER, M.; TERNES, T. A. Environmental fate of pharmaceuticals in water/sediment systems. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 14, p. 5209-5218, 2005.

LOPES, L. G.; MARCHO, M. R. R. DE; SOUZA, J. B. G. DE; MOURA, J. A. DE. Hormônios estrogênicos no ambiente e eficiência das tecnologias de tratamento. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v.13, n.4, p.123-131, out./dez. 2008.

LUCERO, G. M. A.; MARCELA, G. M.; SANDRA, G. M.; MANUEL, G. O. L.; CELENE, R. E. Naproxen - enriched artificial sediment induces oxidative stress and genotoxicity in *Hyalella azteca*. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 226:195, n. 6, 2015.

MA, H.; ALLEN, H.; YIN, Y. Characterization of isolate fractions of dissolved organic

matter from natural waters and a wastewater effluent. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 985-996, 2001.

MACHADO, K. S. **Determinação de hormônios sexuais femininos na bacia do Alto Iguaçu, região metropolitana de Curitiba-PR**. 116f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Setor Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

MACHADO, K. S.; CARDOSO, F. D.; AZEVEDO, J. C. R.; BRAGA, C. B. Occurrence of female sexual hormones in the Iguazu river basin, Curitiba, Paraná State, Brazil. **Acta Scientiarum Technology**, v. 36, n. 3, p. 421-427, 2014.

MACHADO, K. S.; FROEHNER, S.; SÁNEZ, J.; FIGUEIRA, R. C. L.; FERREIRA, P. A. L. Assessment of historical fecal contamination in Curitiba, Brazil, in the last 400 years using fecal sterols. **Science of the Total Environment**, v. 493, p. 1065-1072, 2014.

MAGI, E.; BIANCO, R.; IANNI, C.; CARRO, M. DI. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. **Environmental Pollution**, v. 119, p. 91-98, 2002.

MARQUES, C. R.; ABRANTES, N.; GONÇALVES, F. Life-history traits of standard and autochthonous cladocerans: I. Acute and chronic effects of acetylsalicylic acid. **Environmental Toxicology**, v. 19, n. 5, p. 518-526, 2004a.

MARQUES, C. R.; ABRANTES, N.; GONÇALVES, F. Life-history traits of standard and autochthonous cladocerans: II. Acute and chronic effects of acetylsalicylic acid metabolites. **Environmental Toxicology**, v. 19, n. 5, p. 527-540, 2004b.

MAROTTA, H.; SANTOS, R. O.; ENRICH-PRAST, A. Monitoramento limnológico: um instrumento para a conservação dos recursos hídricos no planejamento e na gestão urbano-ambientais. **Ambiente e Sociedade**, v. 11, n. 1, p. 67-79, 2008.

MARTIN, J.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Multi-residue method for the analysis of pharmaceutical compounds in sewage sludge, compost and sediments by sonication-assisted extraction and LC determination. **Journal of Separation Science**, v. 33, n. 12, p. 1760-1766, jun. 2010.

MARTÍNES-LLADÓ, X.; GIBERT, O.; MARTÍ, V.; DÍEZ, S.; ROMO, J.; BAYONA, J. M.; PABLO, J. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and tributyltin (TBT) in Barcelona harbour sediments and their impact on benthic communities. **Environmental Pollution**, v. 149, p. 104-113, 2007.

MATER, L.; ALEXANDRE, M. R.; HANSEL, F. A.; MADUREIRA, L. A. S. Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangrove sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 5, p. 725-734, 2004.

MCAVOY, D. C.; SCHATOWITZ, B.; JACOB, M.; HAUKE, A.; ECKHOFF, W. S. Measurement of triclosan in wastewater treatment systems. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 21, n. 7, p. 1323-1329, 2002.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M. C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, p. 761-769, 2004.

MEMMERT, U. **Triclosan: Effects on the Development of sediment-dwelling larvae of *Chironomus riparius* in a water-sediment system with spiked sediment.** Itingen, Switzerland: RCC Ltd., 2006.

MEIRE, R. O.; AZEREDO, A.; TORRES, M. J. P. Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Oecologia brasiliensis**, v. 11, n. 2, p. 188-201, 2007.

MELOROSE, J.; PERROY, R.; CAREAS, S. Introducción a enfoque de los servicios ecosistémicos a escala local. **Statewide Agricultural Land Use Baseline 2015**, v. 1, 2015.

MENDONÇA, F. D. A. Riscos , vulnerabilidade e abordagem socioambiental urbana: uma reflexão a partir da RMC e de Curitiba. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, p. 139-148, 2002.

MIRANDA, V., J., M. **Degradação de naftaleno, fenantreno e benzo(a)pireno em solos e sedimentos de ambientes costeiros, oceânicos e antárticos.** 63f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas), Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

MIZUKAWA, A. **Avaliação de hidrocarbonetos no litoral do Paraná através de análises de HPAs e *n*-alcanos no sedimento e de alguns parâmetros abióticos na água.** 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

MIZUKAWA, A. **Contaminantes emergentes em um país emergente: avaliação de risco.** 185f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

MIZUKAWA, A.; SANTOS, M. M.; IDE, A. H.; AZEVEDO, J. C. R. Distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos em sedimentos estuarinos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 4, p. 1019-1028, 2015.

MOMPELAT, S.; BOT, B. LE; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. **Environment International**, v. 35, n. 5, p. 803-814, 2009.

MONTEIRO, M. F. **Análise sócio ambiental de bacias hidrográficas de mananciais da Região Metropolitana de Curitiba, baseada no acelerado processo de urbanização.** 162 f. Dissertação (Mestrado em Gestão Urbana) - Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2006.

MONS, M. N.; HERINGA, M. B.; VAN GENDEREN, J.; PUIJKER, L. M.; BRAND, W.; VAN LEEUWEN, C. J.; STOKS, P.; VAN DER HOEK, J. P.; VAN DER KOOIJ, D. Use of the Threshold of Toxicological Concern (TTC) approach for deriving target values for drinking water contaminants. **Water Research**, v. 47, n. 4, p. 1666-1678, 2013.

MORAES, C. A. P.; MOREIRA, M. A. L.; MAIA, C. R. A. Toxicidade de triclosan em desodorantes. **Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 10, n. 2, p. 47-61, 2015.

MORETTO, Y.; RESSYÉ SIMÕES, N.; BENEDITO, E.; HIGUTI, J. Effect of trophic status and sediment particle size on diversity and abundance of aquatic Oligochaeta

(Annelida) in neotropical reservoirs. **Annales de Limnologie- International Journal of Limnology**, v. 49, n. 1, p. 65-78, 2013.

MUDGE, S. M.; BEBIANNO, M. J. Sewage contamination following an accidental spillage in the Ria Formosa, Portugal. **Marine Pollution Bulletin**, v. 34, n. 3, p. 163-170, 1997.

MUDGE, S. M.; DUCE, C. E. Identifying the source, transport path and sinks of sewage derived organic matter. **Environmental Pollution**, v. 136, p. 209-220, 2005.

MUDGE, S. M.; SEGUEL, C. G. Organic contamination of San Vicente Bay, Chile. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, n. 11, p. 1011-1021, 1999.

MUGNAI, R.; NESSIMIAN, J. L.; BAPTISTA, D. F. **Manual de identificação de macroinvertebrados aquáticos do Estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: Technical Books, 2010.

MUÑOZ, I.; BUENO, M. J. M.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Environmental and human health risk assessment of organic micro-pollutants occurring in a Spanish marine fish farm. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 5, p. 1809-1816, 2010.

MUÑOZ, I.; LÓPEZ-DOVAL, J.; CASTRO-CATALÀ, N.; KUZMANOVIC, M.; GINEBRED, A.; SABATER, S. Effects of emerging contaminants on biodiversity, community structure, and adaptation of river biota. In: **Emerging Contaminants in River Ecosystems**. Switzerland: Springer International, , 2015, p.79-119.

NAKADA, N.; TANISHIMA, T.; SHINOHARA, H.; KIRI, K.; TAKADA, H. Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. **Water Research**, v. 40, n. 17, p. 3297-3303, 2006.

NAM, J. J.; SONG, B. H.; EOM, K. C.; LEE, S. H.; SMITH, A. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in South Korea. **Chemosphere**, v. 50, p. 1281-1289, 2003.

NICACIO, G.; JUEN, L. Chironomids as indicators in freshwater ecosystems: an assessment of the literature. **Insect Conservation and Diversity**, v. 8, n. 5, p. 393-403, 2015.

NGUYEN, T. C.; LOGANATHAN, P.; NGUYEN, T. V.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J.; SLEE, D.; STEVENSON, G. NAIDU, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in road-deposited sediments, water sediments, and soils in Sydney, Australia: Comparisons of concentration distribution, sources and potential toxicity. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 104, p. 339-348, 2014.

OKONA-MENSAH, K. B.; BATTERSHILL, J.; BOOBIS, A.; FIELDER, R. An approach to investigating the importance of high potency polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the induction of lung cancer by air pollution. **Food and Chemical Toxicology**, v. 43, p. 1103-1116, 2005.

OKSANEN, J.; KINDT, R.; LEGENDRE, P.; O'HARA, B.; STEVENS, M. H. H.; OKSANEN, M. J.; SUGGESTS, M. A. S. S. **The vegan package: Community ecology package**, v. 10, p. 631-637, 2007.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/acao/agua/>>. Acesso em: mar. 2017.

ORTIZ, S.; GARCÍA, D.; PINTO, G.; GARCÍA, P.; IRUSTA, R. Consumption and occurrence of pharmaceutical and personal care products in the aquatic environment in Spain. **Science of the Total Environment**, v. 444, p. 451-465, 2013.

PAL, A.; GIN, K. Y. H.; LIN, A. Y. C.; REINHARD, M. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 24, p. 6062-6069, 2010.

PARANÁ. Decreto nº 6194, de 15 de outubro de 2012. Declara as áreas de interesse de mananciais de abastecimento público da Região Metropolitana de Curitiba e dá outras providências. **Diário Oficial do Estado do Paraná**, Curitiba, PR, nº 8818, 15 out. 2012.

PARANÁ. Decreto nº 4435, de 29 de junho de 2016. Declara as áreas de interesse de mananciais de abastecimento público da Região Metropolitana de Curitiba e dá outras providências. **Diário Oficial do Estado do Paraná**, Curitiba, PR, nº 9730, 30 jun. 2016.

PARANÁ. Lei nº 8935, de 8 de março de 1989. : Dispõe sobre requisitos mínimos para as águas provenientes de bacias mananciais destinadas a abastecimento público e adota outras providências. **Diário Oficial do Estado do Paraná**, Curitiba, PR, 8 mar. 1989.

PARANÁ. Lei nº 12.248, de 31 de julho de 1998. Cria a sistema integrado de gestão e proteção de mananciais da RMC. **Diário Oficial do Estado do Paraná**, Curitiba, PR, 31 jul. 1998.

PEELER, K. A.; OPSAHL, S. P.; CHANTON, J. P. Tracking anthropogenic inputs using caffeine, indicator bacteria, and nutrients in rural freshwater and urban marine systems. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 24, p. 7616-7622, 2006.

PELLIZZARO, P. C.; HARDT, L. P. A.; BOLLMANN, H. A.; HARDT, C. Urbanização em áreas de mananciais hídricos: estudo de caso em Piraquara , Paraná. **Cadernos Metrópole**, v. 19, p. 221-243, jan./jul. 2008.

PENG, C.; CHEN, W.; LIAO, X.; WANG, M.; OUYANG, Z.; JIAO, W.; BAI, Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of Beijing: Status, sources, distribution and potential risk. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 3, p. 802-808, 2011.

PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. **Analytica Chimica Acta**, v. 337, p. 133-149, 1997.

POIGER, T.; BUSER, H. R.; MÜLLER, M. D. Photodegradation of the pharmaceutical drug diclofenac in a lake: pathway, field measurements, and mathematical modeling. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 20, n. 2, p. 256-263, 2001.

POIRIER-LARABIE, S.; SEGURA, P. A.; GAGNON, C. Degradation of the pharmaceuticals diclofenac and sulfamethoxazole and their transformation products under controlled environmental conditions. **The Science of the Total Environment**, v. 557-558, p. 257-267, 2016.

PRAHL, F.G., ERTEL, J.R., GONI, M.A., SPARROW, M.A., EVERSMEYER, B. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. V.58, p.3035-3048, 1994.

QUEIROZ, J. F.; SILVA, M. S. G. M.; STRIXINO, S. T. **Organismos bentônicos: biomonitoramento de qualidade de água**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2008.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. R: **A language and environment for statistical computing**. In: R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2011. Disponível em :<http://www.R-project.org>. Acesso em: abr. 2017.

RACZYNSKA, M.; CHOJNACKI, J. C.; HALUPKA, M. Leech communities in the upper reaches of the Stepnica river (NW Poland). **Journal of Ecological Engineering**, v. 15, n. 3, p. 70-75, 2014.

RAFIA, R.; ASHOK, K. P. Macroinvertebrates (oligochaetes) as indicators of pollution: A review. **Journal of Ecology and the Natural Environment**, v. 6, n. 4, p. 140-144, 2014.

RAIMUNDO, C. C. M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia**. 135f. Campinas. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2007.

RAIMUNDO, C. C. M. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica**. 203f. Tese (Doutorado em Química Ambiental) - Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

REDDY, K. R.; KADLEC, R. H.; FLAIG, E.; GALE, P. M. Technology phosphorus retention in streams and wetlands: A review. **Critica Reviews in Environment Science and Technology**, v. 29, n. 1, p. 83-146, 1999.

REICHERT, G. **Avaliação d influência antrópica na concentração de contaminantes emergentes e na matéria orgânica dissolvida na Bacia do Alto Tibagi**. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Depertamento de Hidraulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

REYNOLDS, C. S.; DAVIES, P. S. Sources and bioavailability of phosphorus fractions in freshwaters: a British perspective. **Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society**, v. 76, n. 1, p. 27-64, 2001.

REZENDE, R. D. S.; GONÇALVES JR., J. F.; PETRUCIO, M. M. Leaf breakdown and invertebrate colonization of *Eucalyptus grandis* (Myrtaceae) and *Hirtella glandulosa* (Chrysobalanaceae) in two Neotropical lakes. **Acta Limnologica Brasiliensis**, v. 22, n. 1, p. 23-34, 2010.

RIBEIRO, S.; TORRES, T.; MARTINS, R.; SANTOS, M. M. Toxicity screening of diclofenac, propranolol, sertraline and simvastatin using *Danio rerio* and *Paracentrotus lividus* embryo bioassays. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 114, p. 67-74, 2015.

RODRÍGUEZ, I.; CARPINTEIRO, J.; QUINTANA, J. B.; CARRO, A. M.; LORENZO, R. A.; CELA, R. Solid-phase microextraction with on-fiber derivatization for the analysis of anti-inflammatory drugs in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1024, n. 1-2, p. 1-8, 2004

ROSTAN, J. C.; CELLOT, B. On the use of UV spectrophotometry to assess dissolved organic carbon origin variations in the Upper Rhône River. **Aquatic Sciences**, v. 57, n. 1, p. 70-80, 1995.

ROQUE, F. D. O.; SIQUEIRA, T.; BINI, L. M.; RIBEIRO, M. C.; TAMBOSI, R.;

CIOCHETI, G.; TRIVINHO-STRIXINO, S. Untangling associations between chironomid taxa in Neotropical streams using local and landscape filters. **Freshwater Biology**, v. 55, p. 847-865, 2010.

RUYTER, B.; ANDERSEN, Ø.; DEHLI, A.; FERRANTS, A. K. Ö.; GJØEN, T.; THOMASSEN, M. S. Peroxisome proliferator activated receptors in Atlantic salmon (*Salmo salar*): effects on PPAR transcription and acyl-CoA oxidase activity in hepatocytes by peroxisome proliferators and fatty acids. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1348, n. 3, p. 331-338, 1997.

SANDERSON, H.; BRAIN, R. A.; JOHNSON, D. J.; WILSON, C. J.; SOLOMON, K. R. Toxicity classification and evaluation of four pharmaceuticals classes: Antibiotics, antineoplastics, cardiovascular, and sex hormones. **Toxicology**, v. 203, n. 1-3, p. 27-40, 2004.

SANTOS, A. F. **Práticas da agricultura familiar, uso e ocupação do solo e qualidade da água: a bacia hidrográfica de rio Pequeno - São José dos Pinhais - PR**. 223f. Tese (Doutorado em Meio Ambiente e Desenvolvimento), Universidade Federal do Paraná, 2006.

SANTOS, I.; KOBAYAMA, M. Aplicação do TOPMODEL para determinação de áreas saturadas da bacia do rio Pequeno, São José dos Pinhais, PR, Brasil. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 3, n. 2, p. 77-89, 2008.

SANTOS, M. S.; BREHM, F. A.; FELIPPE, T. C.; REICHERT, G.; AZEVEDO, J. C. R. PHAs diagnostic ratios for the distinction of petrogenic and pirogenic sourcer: applicability in the Upper Iguassu Watershed – Parana, Brazil. **Brazilian Journal of Water Resources**, v.22, n. e9, p 1-14, 2017.

SANSEVERINO, A. M.; NESSIMIAN, J. L. Larvas de Chironomidae (Diptera) em depósitos de folheto submerso em um riacho de primeira ordem da Mata Atlântica (Rio de Janeiro, Brasil). **Revista Brasileira de Entomologia**, v. 52, n. 1, p. 95-104, 2008.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, v.8, n.15, p.1-7, 2014.

SCHECHI, R. G.; BIANCHI, R. DE C.; GUIMARÃES, R. Z.; RIZZI, N. E. Avaliação da capacidade potencial de armazenamento de água na bacia hidrográfica do rio Pequeno, São José dos Pinhais, PR. **Floresta**, v. 43, n. 2, p. 205-214, abr./jun. 2013.

SCHEYTT, T.; MERSMANN, P.; LINDSTÄDT, R.; HEBERER, T. 1-Octanol/water partition coefficients of 5 pharmaceuticals from human medical care: carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, and propyphenazone. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 165, n. 1-4, p. 3-11, 2005.

SCHULZE-SYLVESTER, M.; HEIMANN, W.; MALETZ, S.; SEILER, T. B.; BRINKMANN, M.; ZIELKE, H.; SCHULZ, R.. Are sediments a risk ? An ecotoxicological assessment of sediments from a quarry pond of the Upper Rhine River. **Journal of Soil and Sediments**, v. 16, p. 1069-1080, 2016.

SEILER, R. L.; ZAUGG, S. D.; THOMAS, J. M.; HOWCROFT, D. L. Caffeine and pharmaceuticals as indicators of waste water contamination in wells. **Groundwater**, v. 37, n. 3, p. 405-410, mai./jun. 1999.

SEKI, O.; NAKATSUKA, T.; SHIBATA, H.; KAWAMURA, K. A compound-specific *n*-

alkane C¹³ and D approach for assessing source and delivery processes of terrestrial organic matter within a forested watershed in northern Japan. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, n. 2, p. 599-613, 2010.

SELKE, S.; SCHEURELL, M.; SHAH, M. R.; HÜHNERFUSS, H. Identification and enantioselective gas chromatographic mass-spectrometric separation of O-desmethylnaproxen, the main metabolite of the drug naproxen, as a new environmental contaminant. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 3, p. 419-423, 2010.

SHIMADZU. TOC-VCPH/CPN and TOC-Control V. **Software User Manual**, 2003.

SILVA, G. S.; JARDIM, W. F. Um novo índice de qualidade das águas para proteção da vida aquática aplicado ao Rio Atibaia, região de Campinas/Paulínia - SP. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 689-694, 2006.

SMART, M. M.; RADA, R. G.; DONNERMEYER, G. N. Determination of total nitrogen in sediments and plants using persulfate digestion. **Water Research**, v. 17, n. 9, p. 1207-1211, 1983.

SNYDER, S. A. Occurrence, treatment, and toxicological relevance of EDCs and pharmaceuticals in water. **Ozone: Science and Engineering**, v. 30, n. 1, p. 65-69, 2008.

SOARES, M. R. G. J.; SOUZA, J. L. M. Análise morfométrica da Bacia Hidrográfica do Rio Pequeno em São José dos Pinhais (PR). **Resvita Geografia (Londrina)**, v.21, n.1, p.19-36, 2012.

SOCLO, H. H.; GARRIGUES, P. H.; EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments : case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 5, p. 387-396, 2000.

SODRÉ, F. F.; MONTAGNER, C. C.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos em águas superficiais da região de Campinas (SP, Brasil). **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 2, n. 2, p. 187-196, 2007.

SONI, M. G.; CARABIN, I. G.; BURDOCK, G. A. Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens). **Food and Chemical Toxicology**, v. 43, n. 7, p. 985-1015, 2005.

STRAUB, J. O.; STEWART, K. M. Deterministic and probabilistic acute-based environmental risk assessment for naproxen for western Europe. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 26, n. 4, p. 795-806, 2007.

STRIXINO, S. T. **Larvas de Chironomidae: guia de identificação**. São Carlos: UFSCar, 2011.

SUPERINTENDÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL (SUDERHSA). Plano da bacia do Alto Iguaçu e afluentes do Alto Ribeira. **Relatório de Diagnóstico**, 2007.

SUMPTER, J. P.; JOHNSON, A. C. Lessons from endocrine disruption and their application to other issues concerning trace organics in the aquatic environment. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 12, p. 4321-4332, 2005.

SURIAN, A. L.; FRANÇA, R. S.; PAMPIN, P.A.Z.; MARCHESE, M.; LUCCA, J. V.; ROCHA, O. Species richness and distribution of oligochates in six reservoirs on Middle

and Low Tiête River (SP, Brazil). **Acta Limnologica Brasiliensis**. v. 4, n. 19, p. 415-426, 2007.

TAKADA, H.; EGANHOUSE, R. P., 1998. Molecular markers of anthropogenic waste. In: **Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation**. 1 ed. New York: John Wiley & Sons, 1998, p. 2883-2940.

TAKADA, H.; FARRINGTON, J. W.; BOTHNER, M. H.; JOHNSON, C. G.; TRIPP, B. W. Transport of sludge-derived organic pollutants to deep-sea sediments at Deep Water Dump Site 106. **Environmental Science and Technology Technol**, , n. 28, p. 1062-1072, 1994.

TAYLOR, R. When wells run dry. **Nature**, v. 516, p. 179180, dez. 2014.

TERNES, T. A.; JOSS, A.; SIEGRIST, H. Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. **Environment Science and Technology**, p. 393A-399A, out. 2004.

TIXIER, C.; SINGER, H. P.; OELLERS, S.; MÜLLER, S. R. Occurrence and Fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen and naproxen in surface waters. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 6, p. 1061-1068, 2003.

TOBISZEWSKI, M.; NAMIESNIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. **Environmental Pollution**, v. 162, p. 110-119, 2012.

TORRES, N. H.; AGUIAR, M. M.; FERREIRA, R. F. L.; AMÉRICO, J. H. P.; MACHADO, A. M.; CAVALCANTI, E. B.; TORNISIELO, V. L. Detection of hormones in surface and drinking water in Brazil by LC-ESI-MS / MS and ecotoxicological assessment with *Daphnia magna*. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 379, p. 1-13, 2015.

TOXNET. **Toxicology Data Network**. Disponível em: <toxnet.nlm.nih.gov>. Acesso em: out. 2016.

TUNDISI, J. G. Ciclo hidrológico e gerenciamento integrado. **Ciência e Cultura**, v. 55, n. 4, p. 31-33, 2003.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) - EPA fact sheet**. Washington, DC, 2008

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Priority Pollutant List**. Washington, DC, 2014.

VIDAL, R. M. B.; BECKER, H. Distribuição de manganês, ferro, matéria orgânica e fosfato nos sedimentos do manguezal do rio Piranji, Ceará. **Arquivos de Ciências do Mar – Labomar**, v. 39, p. 34-43, 2006.

VREE, T. B.; VAN DEN BIGGELAAR-MARTEA, M.; VERWEY-VAN WISSEN, C. P.; VREE, M. L.; GUELEN, P. J. Pharmacokinetics of naproxen, its metabolite O-desmethylnaproxen, and their acyl glucuronides in humans. **Biopharmaceutics and Drug Disposition**, v. 14, p. 491-502, 1993.

VON DER OHE, P. C.; SCHMITT-JANSEN, M.; SLOBODNIK, J.; BRACK, W. Triclosan - the forgotten priority substance? **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 2, p. 585-591, 2012.

WAKEHAM, S. G. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. **Marine Chemistry**, v. 53, p. 187-205, 1996.

WANG, D.; YANG, M.; JIA, H.-L.; ZHOU, L.; LI, Y.-F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust and surface soil: Comparisons of concentration, profile, and source. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 56, p. 173-180, 2009.

WANG, L.; WU, Y.; ZHANG, W.; KANNAN, K. Characteristic profiles of urinary p-hydroxybenzoic acid and its esters (parabens) in children and adults from the United States and China. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 4, p. 2069-2076, 2013a.

WANG, X.; MIAO, Y.; ZHANG, Y.; LI, Y. C.; WU, M. H.; YU, G.. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: Occurrence, source apportionment and potential human health risk. **Science of the Total Environment**, v. 447, p. 80-89, 2013b.

WANG, X.-C.; SUN, S.; MA, H.-Q.; LIU, Y. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, p. 129-138, 2006.

WETZEL, R. G. **Limnology: lake and river ecosystems**. 3. ed. Elsevier, 2001.

WESTERHOFF, P.; ANNING, D. Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization. **Journal of Hydrology**, v. 236, n. 3, p. 202-222, 2000.

WIJEKOON, K. C.; HAI, F. I.; KANG, J.; PRICE, W. E.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D. Bioresource Technology The fate of pharmaceuticals, steroid hormones, phytoestrogens, UV-filters and pesticides during MBR treatment. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 247-254, 2013.

WILSON, R. S.; BRIGHT, P. L. The use of chironomid pupal exuviae for characterizing streams. **Freshwater Biology**, v. 3, p. 283-302, 1973.

WITT, G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment of the Baltic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 31, n. 4-12, p. 237-248, 1995.

WORD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Guidelines for drinking-water quality**, Geneva: WHO, 2006.

WONG, C. S. Environmental fate processes and biochemical transformations of chiral emerging organic pollutants. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, n. 3, p. 544-558, 2006.

YAMADA, T. M. **Determinação de fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos em sedimentos de ambientes aquáticos**. 101f. Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 2006.

YAMAMOTO, C. R. G. **Wetlands na região metropolitana de Curitiba - PR: diagnóstico, conflitos socioeconômicos e desafios de gestão**. 173p. Tese (Doutorado em Geografia) - Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

YAMAMOTO, C. R. G. Wetlands na região metropolitana de Curitiba - PR: gestão e desafios. **Caminhos de Geografia**, v. 13, n. 42, p. 138-156, 2012.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; SNOWDON, L. R.; FOWLER, B. R. Organic geochemistry alkane and PAH biomarkers as tracers of terrigenous organic carbon in Arctic Ocean sediments. **Organic Geochemistry**, v. 42, n. 9, p. 1109-1146, 2011.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R. H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 489-515, 2002.

ZHANG, J.; CAI, L.; YUAN, D.; CHEN, M. Distribution and sources of polynuclear aromatic hydrocarbons in mangrove surficial sediments of Deep Bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, p. 479-486, 2004.

ZHANG, Y.; GEIßEN, S. U.; GAL, C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. **Chemosphere**, v. 73, n. 8, p. 1151-1161, 2008.

ZHANG, C.; WANG, Y.; QI, S. Identification and significance of sterols in MSW landfill leachate. **Journal of Chromatography B**, v. 874, p. 1-6, 2008.

ZORITA, S.; MÅRTENSSON, L.; MATHIASSEN, L. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 2760-2770, 2009.

ZHOU, Q.; ZHANG, J.; FU, J.; SHI, J.; JIANG, G. Biomonitoring: an appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. **Analytica Chimica Acta**, v. 606, n. 2, p. 135-150, 2008.

ZUMSTEIN, J.; BUFFLE, J. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake. **Water Research**, v. 23, n. 2, p. 229-239, 1989.

ANEXOS

ANEXO 1 – PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DE QUALIDADE DA ÁGUA MEDIDOS NA PRIMEIRA COLETA

Parâmetros	IT1	IT2	IT3	IT4	PQ1	PQ2	CE
Temperatura (°C)	20,2	21,2	21,7	22,7	19,9	22,7	23,5
STD* (mg L ⁻¹)	26	38	38	39	14	68	27
Condutividade (µS/cm)	52	71	71	74	25	127	18
Turbidez (NTU)	17,3	35,0	30,3	9,17	14,0	22,7	14,2
OD [#] (mg L ⁻¹)	5,07	3,41	4,47	5,63	4,64	5,46	4,23
Saturação de Oxigênio (%)	64	39	54	71	56	71	55
Salinidade	0,02	0,04	0,03	0,03	0,01	0,03	0,02
Potencial Redox	62,2	60,5	66,8	61,9	-63,8	61,9	57
pH	7,44	7,21	7,08	7,30	6,01	7,98	7,27
Alcalinidade (mg L ⁻¹)	19,27	28,81	28,48	32,37	4,91	26,59	23,36
N-amoniacoal ^{&} (mg L ⁻¹)	0,18 ±0,25	0,53 ±0,03	0,40 ±0,02	< LD [%]	< LD	0,15 ±0,01	0,08 ±0,01
Nitrito (mg L ⁻¹)	0,03 ±0,01	0,64 ±0,01	0,06 ±0,01	0,002 ±0,01	< LD	0,01 ±0,01	0,01 ±0,01
Nitrato (mg L ⁻¹)	0,24	0,40	0,35	0,12	0,09	0,08	0,13
Ortofosfato (mg L ⁻¹)	0,03 ±0,01	0,06 ±0,01	0,06 ±0,01	0,002 ±0,01	< LD	0,01 ±0,01	0,01 ±0,01
COD ⁺ (mg/L)	10,29	9,27	8,79	6,48	5,07	7,41	5,17

*Sólidos Totais Dissolvidos; [#]Oxigênio Dissolvido; [&] Nitrogênio Amoniacal Total; ⁺Carbono Orgânico Dissolvido; [%] Limite de detecção do método

ANEXO 2 – PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DE QUALIDADE DA ÁGUA MEDIDOS NA SEGUNDA COLETA

Parâmetros	IT1	IT2	IT3	IT4	PQ1	PQ2	CE
Temperatura (°C)	12,6	12,3	11,6	13,6	11,1	12,4	14,7
STD* (mg L ⁻¹)	35	51	49	54	11	31	21
Condutividade (µS/cm)	53	77	73	85	16	47	34
Turbidez (NTU)	14,1	18,4	35,2	10,1	10,8	25,3	35,1
OD [#] (mg L ⁻¹)	5,43	4,21	4,25	4,34	8,71	5,69	3,41
Saturação de Oxigênio (%)	58	43	44	46	89	69	36
Salinidade	0,03	0,05	0,05	0,05	0,01	0,03	0,02
Potencial Redox	-2,8	41,2	43,1	42,1	88,7	31,1	43,5
pH	7,08	6,25	5,91	6,45	8,17	5,77	6,33
Alcalinidade (mg L ⁻¹)	32,56	44,55	39,81	34,88	7,75	31,68	31,88
N-amoniacoal ^{&} (mg L ⁻¹)	0,17 ±0,06	0,86 ±0,16	0,77 ±0,08	0,07 ±0,01	0,003 ±0,01	0,19 ±0,03	0,04 ±0,01
Nitrito (mg L ⁻¹)	0,05 ±0,01	0,09 ±0,01	0,08 ±0,01	0,18 ±0,01	0,005 ±0,01	0,005 ±0,01	0,06 ±0,01
Nitrato (mg L ⁻¹)	1,29	1,68	1,34	7,50	0,84	1,04	0,98
Ortofosfato (mg L ⁻¹)	0,01 ±0,01	0,01 ±0,01	0,01 ±0,01	0,01 ±0,01	0,001 ±0,01	0,01 ±0,01	0,01 ±0,01
COD ⁺ (mg/L)	3,89	3,88	1,29	4,61	2,30	4,61	4,39

*Sólidos Totais Dissolvidos; [#]Oxigênio Dissolvido; [&] Nitrogênio Amoniacal Total; ⁺Carbono Orgânico Dissolvido,

ANEXO3 – PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DE QUALIDADE DA ÁGUA
MEDIDOS NA TERCEIRA COLETA

Parâmetros	IT1	IT2	IT3	IT4	PQ1	PQ2	CE
Temperatura (°C)	14,1	14,3	14,2	14,8	13,4	14,2	15,2
STD* (mg L ⁻¹)	0,011	0,031	0,031	0,028	15	0,013	0,016
Condutividade (µS/cm)	18	49	50	45	23	50	26
Turbidez (NTU)	13,1	16,7	36,7	82,7	9,38	15,9	30,9
OD [#] (mg L ⁻¹)	3,80	2,54	2,13	3,24	7,33	3,61	3,40
Saturação de Oxigênio (%)	41	28	23	36	60	39	38
Salinidade	0,01	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01
Potencial Redox	-9,5	-6,3	-34,5	-22,1	-27,5	-59,6	-42,0
pH	7,51	7,33	7,98	7,38	6,14	7,75	7,80
Alcalinidade (mg L ⁻¹)	4,68	9,37	7,16	6,67	3,82	4,50	7,24
N-amoniacoal ^{&} (mg L ⁻¹)	0,05 ±0,01	0,18 ±0,01	0,18 ±0,02	< LD [%]	0,02 ±0,02	0,10 ±0,01	0,02 ±0,01
Nitrito (mg L ⁻¹)	0,10 ±0,01	0,35 ±0,01	0,39 ±0,02	0,65 ±0,02	0,004 ±0,01	0,07 ±0,02	0,10 ±0,01
Nitrato (mg L ⁻¹)	0,07	0,11	0,13	0,18	0,04	0,06	0,07
Ortofosfato (mg L ⁻¹)	<LD	0,06 ±0,01	0,07 ±0,01	0,04 ±0,01	< LD	0,01 ±0,01	0,03 ±0,01
COD ⁺ (mg/L)	3,66	4,68	4,03	4,69	3,42	4,32	4,50

*Sólidos Totais Dissolvidos; [#]Oxigênio Dissolvido; [&] Nitrogênio Amoniacal Total; ⁺Carbono Orgânico Dissolvido, [%] Limite de detecção do método

ANEXO 4 – INDICES DE MATÉRIA ORGÂNICA USADOS NA DETERMINAÇÃO DE PROVÁVEIS FONTES DE CARONO

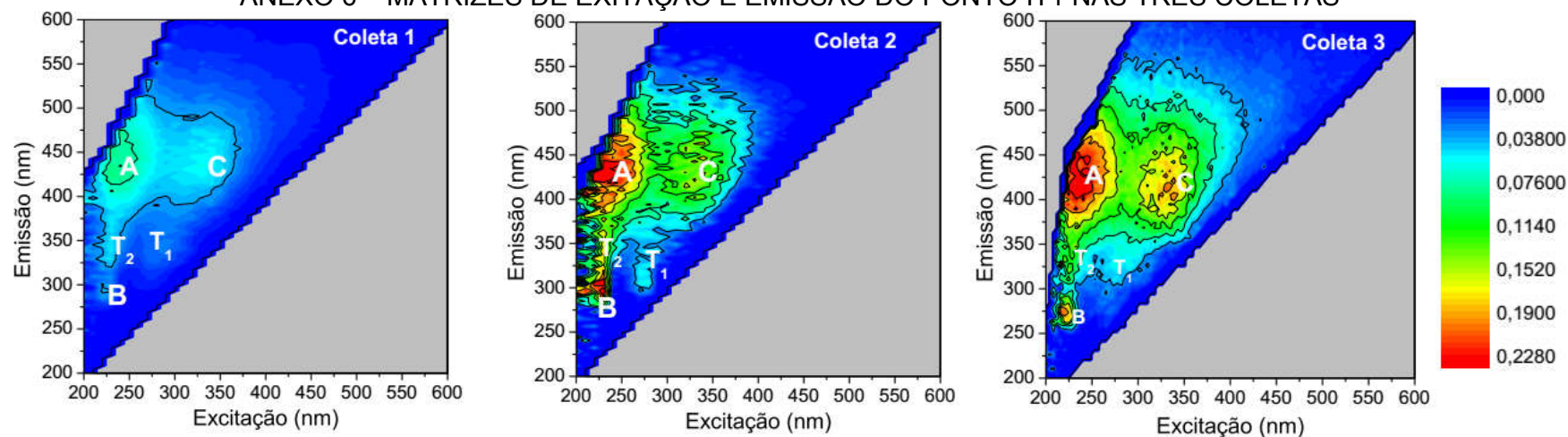
Coleta	Ponto	SUVA	A₂₈₅/COD	FR	PW₃₇₀
C1	IT1	1,148	8,059	1,453	456
	IT2	1,309	8,804	1,366	456
	IT3	2,056	14,47	1,348	454
	IT4	2,584	17,978	1,402	454
	PQ1	3,507	25,42	1,298	454
	PQ2	2,056	14,591	1,232	458
	CE	2,819	20,479	1,479	450
C2	IT1	2,659	19,44	1,476	462
	IT2	3,322	24,848	1,605	438
	IT3	2,987	22,116	1,542	438
	IT4	2,919	21,146	1,838	446
	PQ1	3,183	23,283	1,671	453
	PQ2	3,034	23,034	0,905	456
	CE	2,935	22,286	1,673	448
C3	IT1	2,432	17,41	1,55	443
	IT2	2,005	14,416	1,57	446
	IT3	2,22	15,535	1,521	462
	IT4	2,359	17,044	1,59	438
	PQ1	2,585	18,376	1,404	456
	PQ2	1,796	12,906	1,456	466
	CE	1,422	13,663	1,55	458

ANEXO 5 – PICOS DAS INTENSIDADES DE FLUORESCÊNCIA NOS PONTOS AMOSTRIAS (u.a)*

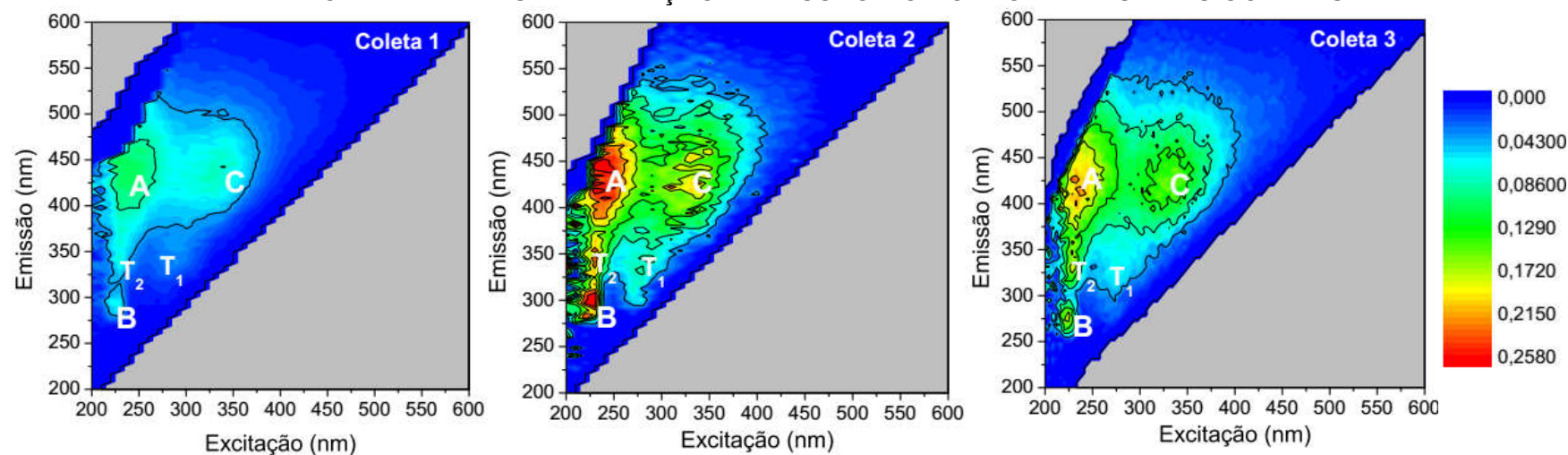
Coleta	Ponto	Pico A	Pico C	Pico T ₁	Pico T ₂	Pico B
C1	IT1	0,0935	0,0655	0,0297	0,0628	0,0404
	IT2	0,1126	0,0888	0,0385	0,0766	0,0660
	IT3	0,1276	0,0914	0,0685	0,1366	0,0562
	IT4	0,1989	0,1436	0,0399	0,0785	0,0582
	PQ1	0,1400	0,0896	0,0417	0,0664	0,0588
	PQ2	0,1503	0,1048	0,0336	0,0707	0,0648
	CE	0,1981	0,1332	0,0501	0,1236	0,0587
C2	IT1	0,2988	0,1911	0,0701	0,2233	0,2702
	IT2	0,3170	0,2438	0,0965	0,2608	0,2944
	IT3	0,3050	0,3584	0,1063	0,3097	0,2639
	IT4	0,2541	0,1882	0,0631	0,1598	0,1703
	PQ1	0,4851	0,2627	0,0720	0,4103	0,7235
	PQ2	0,1919	0,1311	0,0359	0,2047	0,3610
	CE	0,4925	0,1876	0,0556	0,1781	0,2812
C3	IT1	0,2850	0,2245	0,0664	0,1479	0,2435
	IT2	0,2516	0,1671	0,0707	0,1871	0,1772
	IT3	0,2939	0,2039	0,0796	0,1916	0,2210
	IT4	0,2579	0,1861	0,0538	0,1207	0,0938
	PQ1	0,1976	0,1265	0,0296	0,0583	0,2776
	PQ2	0,3110	0,2185	0,0854	0,2415	0,2217
	CE	0,2660	0,1717	0,0658	0,1614	0,2542

* Unidade arbitrária - u.a. = (intensidade de fluorescência emitida)/(cod*raman da água ultra pura).

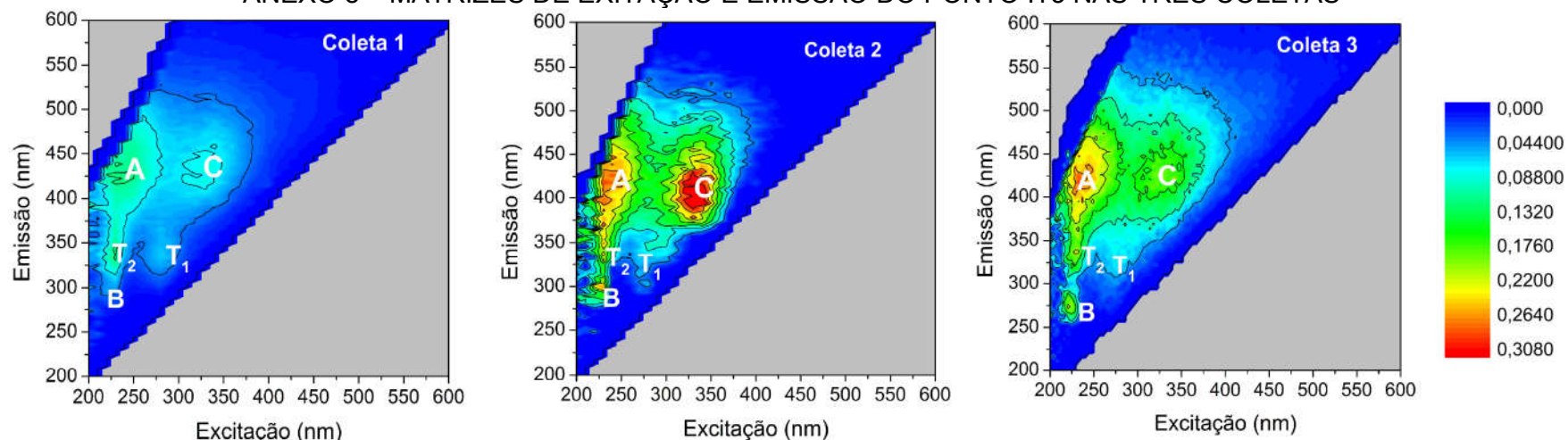
ANEXO 6 – MATRIZES DE EXITAÇÃO E EMISSÃO DO PONTO IT1 NAS TRÊS COLETAS



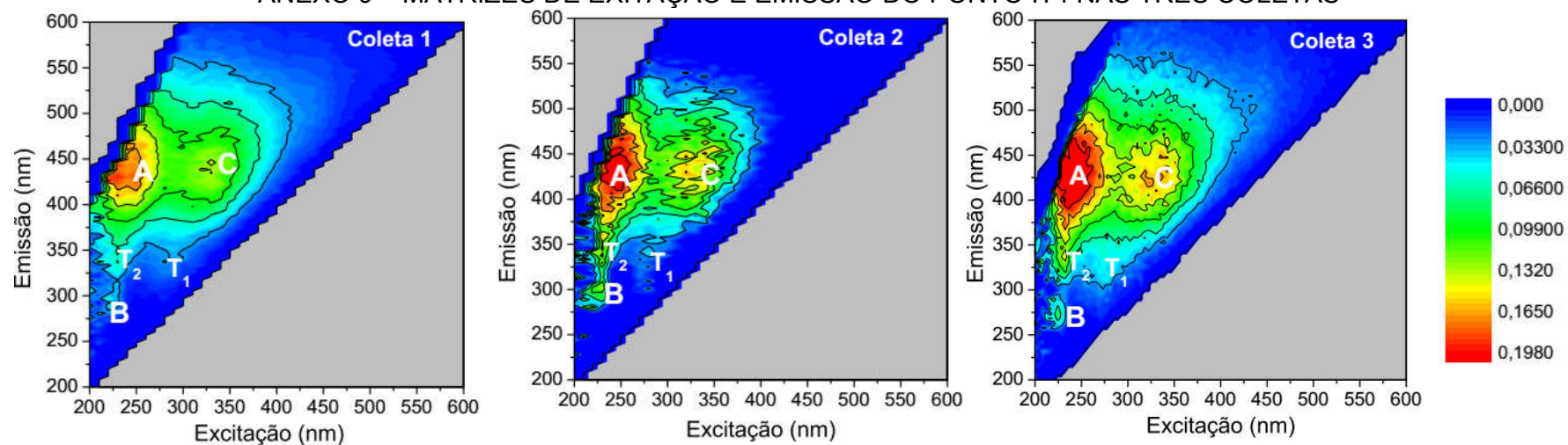
ANEXO 7 – MATRIZES DE EXITAÇÃO E EMISSÃO DO PONTO IT2 NAS TRÊS COLETAS



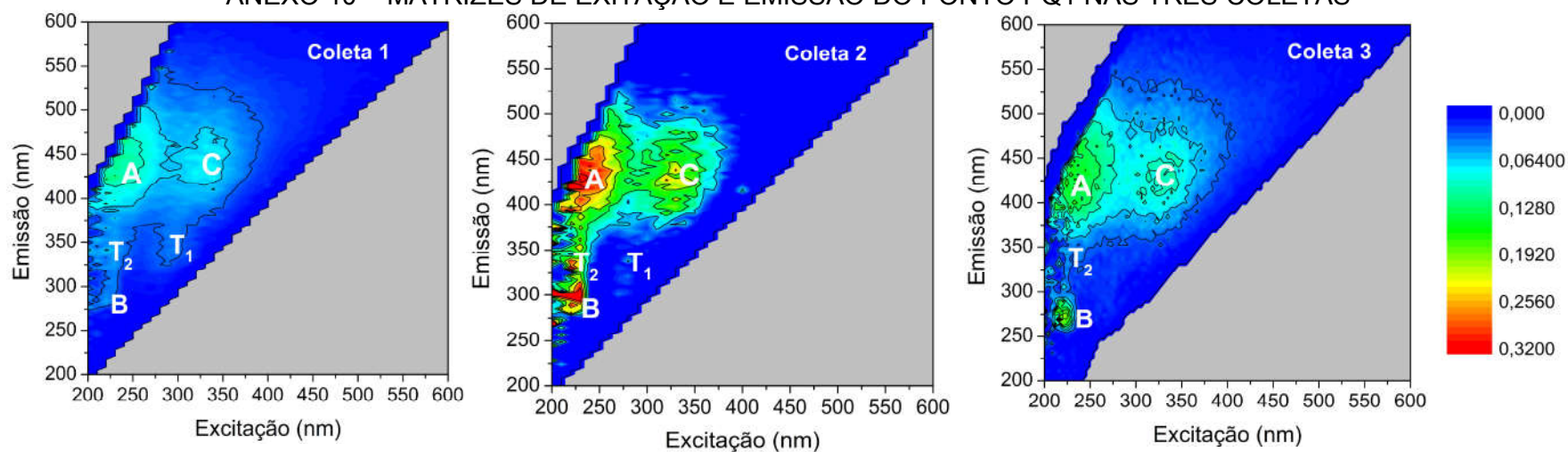
ANEXO 8 – MATRIZES DE EXITAÇÃO E EMISSÃO DO PONTO IT3 NAS TRÊS COLETAS



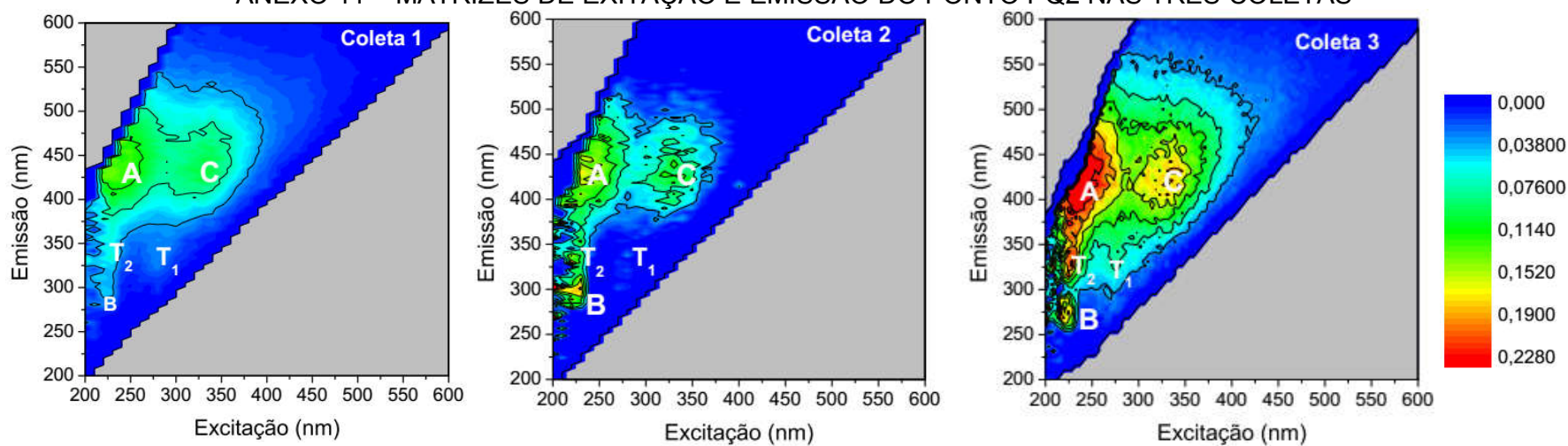
ANEXO 9 – MATRIZES DE EXITAÇÃO E EMISSÃO DO PONTO IT4 NAS TRÊS COLETAS



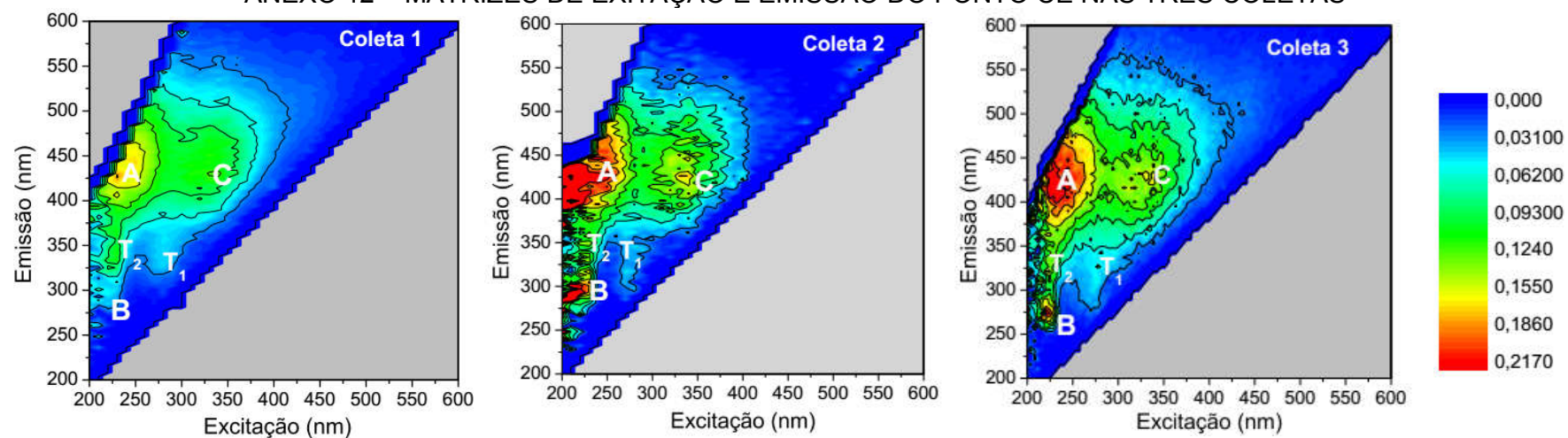
ANEXO 10 – MATRIZES DE EXITAÇÃO E EMISSÃO DO PONTO PQ1 NAS TRÊS COLETAS



ANEXO 11 – MATRIZES DE EXITAÇÃO E EMISSÃO DO PONTO PQ2 NAS TRÊS COLETAS



ANEXO 12 – MATRIZES DE EXITAÇÃO E EMISSÃO DO PONTO CE NAS TRÊS COLETAS



ANEXO 13 – CONCENTRAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM ÁGUAS SUPERFICIAIS QUANTIFICADOS NA PRIMEIRA COLETA EM ng L⁻¹. LD REPRESENTA O LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO E LQ O LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO

	IT1	IT2	IT3	IT4	PQ1	PQ2	CE
Cafeína	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD
Paracetamol	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Cetoprofeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Diclofenaco	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
AAS	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
AS	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Naproxeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
E1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
EE2	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
E2	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Ibuprofeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Metilparabeno	33,9	57,4	48,3	34,0	58,9	59,5	27,4
Etilparabeno	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Propilparabeno	32,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Butilparabeno	45,1	< LQ	88,5	45,2	< LD	< LQ	< LQ
Benzilparabeno	1275,3	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Triclosan	752,8	406,4	1070,6	609,9	575,3	787,1	856,3
Fenofibrato	141,8	120,5	40,2	368,0	< LD	1476,0	1602,2
Gemfibrozila	300,9	126,9	1235,3	238,3	233,4	389,0	361,6

*AAS: Ácido Acetilsalicílico, AS: Ácido Salicílico, E1: Estrona, EE2: Etinilestradiol, E2: Estradiol

ANEXO 14 – CONCENTRAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM ÁGUAS SUPERFICIAIS QUANTIFICADOS NA SEGUNDA COLETA EM ng L^{-1} . LD REPRESENTA O LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO E LQ O LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO

	IT1	IT2	IT3	IT4	PQ1	PQ2	CE
Cafeína	213,2	195,6	< LD	503,5	< LQ	998,0	< LQ
Paracetamol	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Cetoprofeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Diclofenaco	419,2	183,0	< LD	< LD	< LD	< LD	277,4
AAS*	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
AS*	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Naproxeno	< LD	< LD	< LD	206,9	< LQ	< LD	< LQ
E1*	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
EE2*	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
E2*	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Ibuprofeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Metilparabeno	72,9	56,9	88,9	85,9	58,4	59,7	100,0
Etilparabeno	23,3	24,5	25,5	31,0	< LD	23,8	23,1
Propilparabeno	32,9	27,1	30,6	32,1	< LD	32,8	25,1
Butilparabeno	32,3	28,2	< LD	41,2	< LD	< LD	< LD
Benzilparabeno	103,8	561,8	249,2	3232,1	275,7	119,2	78,3
Triclosan	132,2	247,6	147,2	135,1	87,9	75,5	107,9
Fenofibrato	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Gemfibrozila	159,6	228,1	253,7	307,8	79,8	144,6	151,4

*AAS: Ácido Acetilsalicílico, AS: Ácido Salicílico, E1: Estrona, EE2: Etinilestradiol, E2: Estradiol

ANEXO 15 – CONCENTRAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM ÁGUAS SUPERFICIAIS QUANTIFICADOS NA TERCEIRA COLETA EM ng L^{-1} . LD REPRESENTA O LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO E LQ O LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO

	IT1	IT2	IT3	IT4	PQ1	PQ2	CE
Cafeína	< LD	1256,2	664,2	< LD	406,1	1684,7	1301,6
Paracetamol	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Cetoprofeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Diclofenaco	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
AAS*	287,2	427,8	< LD	< LD	< LQ	241,9	381,6
AS*	< LD	345,3	< LD	< LD	668,3	132,4	< LD
Naproxeno	57,8	241,3	< LQ	< LD	< LD	262,9	< LD
E1*	97,5	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LQ
EE2*	< LD	242,9	< LD	139,9	< LD	< LD	< LQ
E2*	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ	872,4	< LQ
Ibuprofeno	839,5	1466,3	916,7	441,5	< LD	721,0	881,8
Metilparabeno	249,4	98,1	72,1	64,0	1852,2	84,2	157,5
Etilparabeno	26,9	21,4	23,5	21,1	20,9	20,9	23,5
Propilparabeno	35,2	26,6	< LQ	< LQ	25,5	30,6	28,2
Butilparabeno	54,4	27,9	42,3	< LQ	35,9	< LQ	27,5
Benzilparabeno	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	< LQ	< LD	< LQ
Triclosan	67,2	430,7	174,4	45,9	90,8	50,7	68,3
Fenofibrato	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Gemfibrozila	78,6	< LQ	82,9	< LQ	< LQ	< LQ	< LD

*AAS: Ácido Acetilsalicílico, AS: Ácido Salicílico, E1: Estrona, EE2: Etinilestradiol, E2: Estradiol

ANEXO 16 – PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DO SEDIMENTO

Coleta	Ponto	Nitrogênio Total (mg g ⁻¹)	Fósforo Total (mg g ⁻¹)	COT* (mg g ⁻¹)	% finos*	Diâmetro* (µm)
C1	IT1	0,82	0,06	3,03	21,41	22,64
	IT2	2,21	0,08	29,38	32,23	14,44
	IT3	2,78	0,07	10,98	12,58	37,12
	IT4	0,39	0,004	4,68	6,39	62,71
	PQ1	0,95	0,03	22,94	51,68	9,01
	PQ2	0,41	0,009	10,21	53,85	8,69
	CE	1,70	0,009	17,78	53,88	7,64
C2	IT1	4,34	0,05	13,74	30,53	19,88
	IT2	6,56	0,05	37,59	38,98	12,71
	IT3	2,03	0,04	10,05	14,25	29,27
	IT4	1,65	0,02	15,41	22,19	20,27
	PQ1	6,68	0,04	54,50	66,05	8,08
	PQ2	3,42	0,05	6,09	52,16	11,17
	CE	0,65	0,02	8,92	94,43	3,75
C3	IT1	0,42	0,04	7,94	57,25	9,12
	IT2	0,59	0,03	12,05	84,33	4,23
	IT3	9,63	0,06	55,14	17,8	33,29
	IT4	0,25	0,01	1,80	9,08	46,46
	PQ1	2,02	0,04	16,99	43,48	12,99
	PQ2	1,10	0,02	9,73	44,6	7,24
	CE	3,93	0,04	24,45	76,27	8,78

*COT: Carbono Orgânico Total; % finos: porcentagem de sedimentos finos nas amostras; Diâmetro: diâmetro médio dos grãos

ANEXO 17 – CONCENTRAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES NO SEDIMENTO, QUANTIFICADOS NA PRIMEIRA COLETA EM ng g^{-1} . LD REPRESENTA O LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO E LQ O LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO

	IT1	IT2	IT3	IT4	PQ1	PQ2	CE
Cafeína	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD
Paracetamol	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Cetoprofeno	< LD	< LD	< LD	7,38	< LD	< LD	< LD
Diclofenaco	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
AAS*	< LD	< LD	< LD	25,03	< LD	< LD	< LD
AS*	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Naproxeno	< LD	63,19	< LD	123,70	< LD	< LD	< LD
E1*	< LD	155,93	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
EE2*	123,76	808,25	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
E2*	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Ibuprofeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Metilparabeno	69,02	46,81	47,91	33,88	31,32	47,57	17,06
Etilparabeno	26,33	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Propilparabeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Butilparabeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Benzilparabeno	< LD	< LD	< LD	30,47	< LD	< LD	< LD
Triclosan	< LQ	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD
Fenofibrato	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Gemfibrozila	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

*AAS: Ácido Acetilsalicílico, AS: Ácido Salicílico, E1: Estrona, EE2: Etinilestradiol, E2: Estradiol

ANEXO 18 – CONCENTRAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES NO SEDIMENTO, QUANTIFICADOS NA SEGUNDA COLETA EM ng g^{-1} . LD REPRESENTA O LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO E LQ O LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO

	IT1	IT2	IT3	IT4	PQ1	PQ2	CE
Cafeína	< LD	< LD	33,42	< LD	< LD	< LQ	< LD
Paracetamol	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Cetoprofeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Diclofenaco	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
AAS*	11,03	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
AS*	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Naproxeno	< LD	< LD	< LD	< LD	19,97	< LD	< LD
E1*	< LD	28,74	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
EE2*	61,62	112,00	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
E2*	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Ibuprofeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Metilparabeno	< LQ	< LQ	17,35	103,18	87,59	2365,97 [#]	16600,8 [#]
Etilparabeno	< LD	< LD	< LD	< LD	93,00	< LD	< LD
Propilparabeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Butilparabeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Benzilparabeno	< LD	< LD	< LD	28,14	< LD	< LD	< LD
Triclosan	< LQ	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD
Fenofibrato	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Gemfibrozila	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

*AAS: Ácido Acetilsalicílico, AS: Ácido Salicílico, E1: Estrona, EE2: Etinilestradiol, E2: Estradiol

[#]Valores não utilizados devido a problemas com a análise

ANEXO 19 – CONCENTRAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES NO SEDIMENTO, QUANTIFICADOS NA TERCEIRA COLETA EM ng g^{-1} . LD REPRESENTA O LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO E LQ O LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO

	IT1	IT2	IT3	IT4	PQ1	PQ2	CE
Cafeína	< LD	< LD	33,42	< LD	< LD	< LQ	< LD
Paracetamol	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Cetoprofeno	< LD	< LD	< LD	< LD	13,36	< LD	< LD
Diclofenaco	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
AAS*	< LD	< LD	< LD	57,44	< LD	< LD	< LD
AS*	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Naproxeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD
E1*	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
EE2*	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	18,45	< LD
E2*	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Ibuprofeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Metilparabeno	26,02	34,00	60,40	30,88	31,10	< LQ	31,94
Etilparabeno	< LD	< LD	< LD	< LD	93,00	< LD	< LD
Propilparabeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Butilparabeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Benzilparabeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LD
Triclosan	< LQ	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD
Fenofibrato	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Gemfibrozila	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

*AAS: Ácido Acetilsalicílico, AS: Ácido Salicílico, E1: Estrona, EE2: Etinilestradiol, E2: Estradiol

ANEXO 20 – CONCENTRAÇÃO HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA) NO SEDIMENTO, QUANTIFICADOS NA PRIMEIRA COLETA EM ng g^{-1} . LD REPRESENTA O LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO E LQ O LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO

	IT1	IT2	IT3	IT4	PQ1	PQ2	CE
Naftaleno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Acenoflileno	1,03	1,91	3,08	0,78	0,49	0,96	< LD
Acenafteno	< LD	< LD	0,23	4,40	< LD	< LD	< LD
Fluoreno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Fenantreno	1,54	7,72	67,59	1,27	5,23	3,44	1,56
Antraceno	< LD	< LD	1,99	< LD	< LD	< LD	< LD
Fluoranteno	1,84	3,76	75,57	1,13	4,83	5,93	1,20
Pireno	3,29	4,89	51,86	2,14	4,13	5,98	1,99
Benzo(a) antraceno	5,71	4,70	31,82	2,10	10,93	2,40	5,40
Criseno	5,40	2,64	23,12	< LD	0,02	11,43	1,57
Benzo(b) fluoranteno	7,25	2,56	13,40	1,88	1,86	6,78	3,10
Benzo(k) fluoranteno	19,23	36,71	49,75	0,21	9,64	17,88	0,20
Dibezo(a,h) Antraceno	< LD	9,89	4,60	< LD	< LD	0,20	< LD
Benzo(g,h,i) Pirileno	7,76	12,51	22,66	< LD	0,50	11,15	< LD
Indeno(1,2,3-cd) Pireno	< LD	2,47	30,91	< LD	< LD	6,53	< LD
Benzo(a)pireno	< LD	28,11	71,24	< LD	2,14	10,76	< LD

ANEXO 21 – CONCENTRAÇÃO HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA) NO SEDIMENTO, QUANTIFICADOS NA SEGUNDA COLETA EM ng g^{-1} . LD REPRESENTA O LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO E LQ O LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO

	IT1	IT2	IT3	IT4	PQ1	PQ2	CE
Naftaleno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Acenofileno	1,60	0,76	3,75	0,58	0,56	1,01	0,54
Acenafteno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Fluoreno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Fenantreno	26,59	8,92	8,71	6,24	0,45	23,26	3,60
Antraceno	5,11	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Fluoranteno	16,50	4,29	17,59	2,48	4,83	23,36	1,57
Pireno	26,99	5,15	18,94	3,72	4,39	20,10	2,07
Benzo(a) antraceno	32,45	5,84	44,45	2,60	3,91	18,69	1,68
Criseno	39,13	4,08	51,34	< LD	0,36	16,87	< LD
Benzo(b) fluoranteno	26,36	3,37	20,51	2,51	3,63	15,42	1,65
Benzo(k) fluoranteno	148,02	5,94	145,25	1,84	48,36	26,10	< LD
Dibezo(a,h) Antraceno	618,23	4,66	49,66	< LD	20,25	1,76	< LD
Benzo(g,h,i) pirileno	66,97	3,74	59,81	< LD	17,97	8,20	< LD
Indeno (1,2,3-cd)pireno	30,41	3,64	26,05	< LD	10,46	13,02	< LD
Benzo(a)pireno	83,26	12,88	57,49	< LD	117, 14	35,76	< LD

ANEXO 22 – CONCENTRAÇÃO HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA) NO SEDIMENTO, QUANTIFICADOS NA TERCEIRA COLETA EM ng g^{-1} . LD REPRESENTA O LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO E LQ O LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO

	IT1	IT2	IT3	IT4	PQ1	PQ2	CE
Naftaleno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Acenoflileno	< LD	< LD	1,02	< LD	< LD	0,94	1,17
Acenafteno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Fluoreno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Fenantreno	4,54	5,32	13,24	2,66	10,03	14,29	14,66
Antraceno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Fluoranteno	2,62	1,72	8,10	1,42	8,00	4,37	10,33
Pireno	4,01	3,31	8,18	3,10	7,51	6,14	9,45
Benzo(a) antraceno	2,88	2,05	8,33	2,39	4,96	5,28	11,36
Criseno	1,70	< LD	6,88	< LD	2,39	2,24	10,70
Benzo(b) fluoranteno	1,43	1,13	6,41	1,43	3,93	2,96	12,90
Benzo(k) fluoranteno	0,45	0,01	13,66	< LD	6,60	6,32	18,83
Dibezo(a,h) Antraceno	< LD	< LD	5,28	< LD	< LD	< LD	7,25
Benzo(g,h,i) pirileno	< LD	< LD	6,93	< LD	3,43	1,52	7,84
Indeno(1,2,3-cd) pireno	< LD	< LD	7,09	< LD	< LD	< LD	< LD
Benzo(a)pireno	< LD	< LD	28,00	< LD	12,31	< LD	59,12

ANEXO 23 – RELAÇÕES DE HPAS

Coleta	Ponto	FEN/ANT	ANT/ ANT+FEN	FLT/PRN	FLT/ FLT+PRN	BaA/ BaA+CRI	Incd/ Incd+BghiP	LMW/ HMW*
C1	IT1	-	-	0,56	0,36	0,51	-	0,09
	IT2	-	-	0,77	0,43	0,64	0,17	0,13
	IT3	33,95	0,03	1,46	0,59	0,58	0,58	0,51
	IT4	-	-	0,53	0,35	-	-	0,50
	PQ1	-	-	1,17	0,54	0,99	1,12	0,64
	PQ2	-	-	0,99	0,49	0,48	0,37	0,13
	CE	-	-	0,60	0,38	0,60	-	0,33
C2	IT1	5,21	0,16	0,61	0,38	0,45	0,31	0,05
	IT2	-	-	0,83	0,45	0,58	0,49	0,28
	IT3	-	-	0,93	0,48	0,46	0,30	0,06
	IT4	-	-	0,67	0,40	-	-	0,87
	PQ1	-	-	1,10	0,52	0,91	0,37	0,03
	PQ2	-	-	1,16	0,54	0,53	0,61	0,31
	CE	-	-	0,76	0,43	-	-	1,06
C3	IT1	-	-	0,65	0,39	0,63	-	0,71
	IT2	-	-	0,52	0,34	-	-	1,13
	IT3	-	-	0,99	0,50	0,55	0,51	0,25
	IT4	-	-	0,45	0,31	-	-	0,63
	PQ1	-	-	1,07	0,51	0,68	-	0,45
	PQ2	-	-	0,71	0,41	0,70	-	0,80
	CE	-	-	1,09	0,52	0,52	-	0,19

Nota: ANT: Antraceno; FEN: Fenantreno; FLT: Fluoranteno; PRN: Pireno; BaA: Benzo(a)antraceno; cri: criseno; Incd: Indeno(1,2,3-cd)pireno; BghiP: benzo(ghi)pirileno; *LMW: somatória de HPAs com baixo peso molecular; HMW: somatória de HPAs com alto peso molecular

ANEXO 24 – CONCENTRAÇÃO DE *n*-ALCANOS NO SEDIMENTO, QUANTIFICADOS NA PRIMEIRA COLETA EM ng g⁻¹. LD REPRESENTA O LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO E LQ O LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO

Composto	IT1	IT2	IT3	IT4	PQ1	PQ2	CE
C10	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C11	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	43,1	57,4
C12	< LD	< LD	17,8	< LD	< LD	78,2	< LD
C13	28,5	14,0	34,0	3,7	14,1	73,4	0,31
C14	50,9	57,9	90,2	2,1	47,4	214,6	7,7
C15	67,6	90,3	93,9	15,6	55,2	145,6	9,6
C16	57,7	120,0	297,8	< LD	129,4	207,9	< LD
C17	51,3	273,7	291,1	29,1	229,3	30,8,4	<LD
C18	< LD	197,1	420,1	41,1	136,0	160,9	< LD
C19	5,6	103,7	143,1	17,1	162,5	113,2	20,9
C20	< LD	131,8	162,8	12,1	95,8	121,7	11,2
C21	22,6	124,6	245,1	37,3	125,1	100,9	70,0
C22	26,0	96,4	187,2	67,5	148,0	141,6	125,7
C23	115,7	291,9	1740,5	147,4	423,3	366,4	255,1
C24	196,1	269,2	477,2	266,2	367,0	419,2	517,9
C25	455,9	852,6	2961,5	491,6	1001,7	3392,2	936,9
C26	787,9	885,9	1102,2	592,6	845,9	1106,9	1171,0
C27	1339,6	3699,7	7342,8	1108,2	4001,9	10928,4	2500,9
C28	1348,3	2290,1	2164,4	998,2	2043,0	1750,8	2025,4
C29	3189,9	46024,1	26497,1	3236,9	17048,0	13390,3	2732,9
C30	2342,2	6374,1	5159,1	1725,6	3858,6	2732,9	3819,4

ANEXO 25 – CONCENTRAÇÃO DE *n*-ALCANOS NO SEDIMENTO, QUANTIFICADOS NA SEGUNDA COLETA EM ng g⁻¹. LD REPRESENTA O LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO E LQ O LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO

Composto	IT1	IT2	IT3	IT4	PQ1	PQ2	CE
C10	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C11	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C12	30,2	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C13	32,5	65,8	40,6	5,5	22,0	44,5	7,6
C14	158,9	50,5	18,8	11,4	15,8	83,7	21,4
C15	121,6	127,8	65,9	31,7	86,1	102,5	65,2
C16	166,9	151,7	73,7	85,6	87, 5	176,9	84,1
C17	1019,7	304,8	225,0	262,8	174,2	342,6	210,0
C18	755,0	133,8	90,6	107,1	37,9	129,1	107,6
C19	77,0	99,8	99,8	36,8	< LD	93,1	66,3
C20	122,2	107,0	95,3	78,0	< LD	102,4	85,3
C21	115,1	136,4	93,1	50,2	121,9	113,6	59,0
C22	150,9	131,9	125,5	93,1	12,6	153,0	101,7
C23	407,2	337,0	429,9	125,4	308,2	324,2	196,1
C24	498,2	270,0	469,2	336,0	69,4	368,1	292,7
C25	1424,1	1077,3	3253,8	653,5	637,5	783,1	2506,3
C26	1284,0	910,2	1230,0	722,0	341,3	586,8	169,2
C27	4695,6	2302,5	10204,6	1277,4	809,5	1778,2	6540,9
C28	2254,7	1849,6	1913,6	1138,6	501,2	1227,4	891,9
C29	23567,0	10152,3	13427,9	2487,2	5310,9	7819,6	4140,1
C30	5679,8	3196,4	3510,1	2057,6	970,1	2645,6	1372,4

ANEXO 26 – CONCENTRAÇÃO DE *n*-ALCANOS NO SEDIMENTO, QUANTIFICADOS NA TERCEIRA COLETA EM ng g⁻¹. LD REPRESENTA O LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO E LQ O LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO

Composto	IT1	IT2	IT3	IT4	PQ1	PQ2	CE
C10	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C11	< LD	10,3	< LD	5,4	1,1	4,6	25,7
C12	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C13	26,2	36,5	79,2	< LD	10,9	9,3	76,6
C14	10,9	14,0	59,9	7,4	4,89	41,7	151,5
C15	39,3	67,1	114,6	11,1	20,9	68,8	132,6
C16	14,9	88,6	167,9	< LD	21,3	187,7	245,4
C17	66,4	232,0	412,0	47,8	165,1	361,6	441,9
C18	49,0	126,3	100,4	< LD	92,6	174,6	255,8
C19	36,9	91,0	96,8	27,5	102,6	69,9	180,4
C20	88,8	101,5	152,5	14,4	128,7	115,7	139,6
C21	74,2	96,2	196,4	38,8	112,1	75,6	153,4
C22	125,8	139,2	228,3	55,4	163,4	139,3	204,7
C23	232,6	229,6	1003,4	133,8	356,5	278,0	567,6
C24	249,6	286,0	534,5	257,7	411,7	583,0	557,8
C25	414,9	513,0	1889,3	430,8	736,5	1234,7	1414,8
C26	399,2	505,6	1015,8	484,7	685,4	2151,8	1034,5
C27	993,9	1044,3	5171,4	742,9	1813,7	3724,4	3209,4
C28	778,3	884,5	1805,0	811,6	1294,1	3803,6	1953,6
C29	3199,5	4483,8	14421,7	2281,8	7549,0	6780,4	12184,7
C30	1536,0	1992,7	4230,9	1702,5	2572,0	6823,0	4337,5

ANEXO 27 – RELAÇÕES DE *n*-ALCANOS

Coleta		C1						
Ponto		IT1	IT2	IT3	IT4	PQ1	PQ2	CE
IPC		1,1	4,94	3,9	1,37	3,01	4,16	1,27
LMW/HMW*		0,03	0,02	0,03	0,01	0,03	0,04	0,01
Coleta		C2						
Ponto		IT1	IT2	IT3	IT4	PQ1	PQ2	CE
IPC		2,83	2,15	3,7	1,07	3,67	2,08	4,6
LMW/HMW*		0,06	0,05	0,02	0,07	0,05	0,07	0,04
Coleta		C3						
Ponto		IT1	IT2	IT3	IT4	PQ1	PQ2	CE
IPC		1,56	1,64	2,82	1,12	2,02	0,9	2,07
LMW/HMW*		0,04	0,08	0,04	0,02	0,03	0,04	0,06

*LMW: somatória de *n*-alcanos com baixo peso molecular; HMW: somatória de *n*-alcanos com alto peso molecular; IPC: Índice Preferencial de Carbono

ANEXO 28 – CONCENTRAÇÃO DE ESTERÓIS NO SEDIMENTO, QUANTIFICADOS NA TERCEIRA COLETA EM ng g^{-1} . LD REPRESENTA O LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO E LQ O LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO

Coleta	Ponto	Coprostanol	Epicoprostanol	Colesterol	Colestanona	Estigmasterol	Sitoesterol
C1	IT1	1313,6	3462,9	3113,3	481,8	457,3	6427,6
	IT2	2015,0	3551,5	2827,9	811,1	6760,5	139940,8
	IT3	2706,4	25379,9	3573,8	5090,1	16489,1	61509,3
	IT4	686,1	277,2	152,6	11,0	74,5	143,1
	PQ1	231,2	1458,6	338,8	331,9	181,8	2833,5
	PQ2	1399,4	2075,9	1026,5	453,7	465,4	3356,3
	CE	3001,4	725,6	188,2	130,8	631,7	2187,0
C2	IT1	5414,6	14303,2	1086,0	4158,1	2541,7	48164,1
	IT2	4891,8	6430,1	2337,5	2127,8	1789,6	10629,7
	IT3	2563,1	4805,6	196,9	1843,7	1991,2	13546,9
	IT4	244,1	300,8	505,4	2,4	152,3	543,8
	PQ1	445,1	6527,0	10560,9	2115,1	7800,9	40367,6
	PQ2	1854,3	2684,7	532,7	719,2	433,8	3276,7
	CE	165,6	46,4	53,1	< LD	134,0	< LD
C3	IT1	3627,1	2246,0	1003,9	343,5	212,4	2304,1
	IT2	136,1	722,8	430,1	98,2	218,4	775,4
	IT3	2364,7	12495,2	2614,8	3470,5	6224,8	30407,6
	IT4	248,4	211,8	196,3	14,3	69,1	200,7
	PQ1	206,4	1324,5	1260,4	257,2	1928,5	22342,2
	PQ2	428,2	750,1	445,6	139,0	155,6	509,3
	CE	36501,8	41868,6	5853,4	16804,4	8455,1	37715,7

ANEXO 29 – RELAÇÕES DE ESTERÓIS

Coleta	Ponto	Coprostanol/ Epicoprostanol	Epicoprostanol/ Coprostanol	Coprostanol/ Colesterol	Coprostanol/ Coprostanol+Colesterol
C1	IT1	1,148	8,059	1,453	456
	IT2	1,309	8,804	1,366	456
	IT3	2,056	14,47	1,348	454
	IT4	2,584	17,978	1,402	454
	PQ1	3,507	25,42	1,298	454
	PQ2	2,056	14,591	1,232	458
	CE	2,819	20,479	1,479	450
C2	IT1	2,659	19,44	1,476	462
	IT2	3,322	24,848	1,605	438
	IT3	2,987	22,116	1,542	438
	IT4	2,919	21,146	1,838	446
	PQ1	3,183	23,283	1,671	453
	PQ2	3,034	23,034	0,905	456
	CE	2,935	22,286	1,673	448
C3	IT1	2,432	17,41	1,55	443
	IT2	2,005	14,416	1,57	446
	IT3	2,22	15,535	1,521	462
	IT4	2,359	17,044	1,59	438
	PQ1	2,585	18,376	1,404	456
	PQ2	1,796	12,906	1,456	466
	CE	1,422	13,663	1,55	458

ANEXO 30 - CÁLCULO DOS LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO E DETECÇÃO

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados pelo método estatístico recomendado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), descritos nas equações 1 e 2. O LD se refere à menor concentração do analito que pode ser detectada, porém não quantificado enquanto o LQ representa a menor concentração do analito que pode ser quantificado.

Eq. 1

$$LD = \frac{3 * DP}{b}$$

Eq. 2

$$LQ = \frac{10 * DP}{b}$$

Em que DP é a estimativa do desvio padrão no intercepto com o eixo y de, no mínimo três curvas analíticas construídas contendo concentrações de analitos próximas ao suporte limite de quantificação e b é a inclinação da curva analítica.

Foram calculados apenas os LD e LQ do equipamento para os *n*-alcanos e esteróis. Os LD e LQ dos métodos utilizados foram calculados por outros autores.

ANEXO 31 - LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES EM MATRIZ AQUOSA (IDE, 2014*; MIZUKAWA, 2016**)

Composto	LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)
Cafeína	8,2*	27,4*
Paracetamol	4,4**	14,7**
Cetoprofeno	5,0*	16,6*
Diclofenaco	8,6**	28,71**
AAS [%]	36,1*	120,4*
AS [%]	33,7*	112,5*
Naproxeno	9,5*	31,6*
E1 [%]	25,4*	89,0*
EE2 [%]	48,2*	160,7*
E2 [%]	25,4*	84,8*
Ibuprofeno	32,6**	108,6**
Metilparabeno	7,3**	24,5**
Etilparabeno	4,02**	13,4**
Propilparabeno	7,2**	24,1**
Butilparabeno	7,5**	24,9**
Benzilparabeno	14,4 [#]	48,0 [#]
Triclosan	6,9**	22,9**
Fenofibrato	11,9**	39,7**
Gemfibrozila	0,92*	3,0

[#] Limites de detecção e quantificação do equipamento

[%] AAS: Ácido Acetilsalicílico, AS: Ácido Salicílico, E1: Estrona, EE2: Etinilestradiol, E2: Estradiol

ANEXO 32 - LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES NO SEDIMENTO (KRAMER, 2016)

Composto	LD (ng g⁻¹)	LQ (ng g⁻¹)
Diclofenaco	16,0	55,0
AAS*	1,0	3,0
AS*	6,0	19,0
Naproxeno	6,0	19,0
E1*	3,0	10,0
EE2*	5,0	17,0
E2*	3,0	9,0
Ibuprofeno	14,0	47,0
Metilparabeno	4,0	14,0
Etilparabeno	7,0	23,0
Propilparabeno	12,0	39,0
Butilparabeno	23,0	77,0
Triclosan	77,0	256,0
Fenofibrato	12,0	39,0

*AAS: Ácido Acetilsalicílico, AS: Ácido Salicílico, E1: Estrona, EE2: Etinilestradiol, E2: Estradiol

ANEXO 33 - LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS HPAS NO SEDIMENTO (KAMER, 2016)

Composto	LD (ng g⁻¹)	LQ (ng g⁻¹)
Acenafteno	1,0	5,0
Acenoftileno	1,0	3,0
Naftaleno	30,0	102,0
Fluoreno	20,0	66,0
Fenantreno	12,0	39,0
Antraceno	1,0	4,0
Fluoranteno	2,0	8,0
Pireno	1,0	8,0
Criseno	1,0	3,0
Benzo(a)antraceno	1,0	3,0
Benzo(k)fluoranteno	1,0	3,0
Benzo(b)fluoranteno	2,0	8,0
Indeno(1,2,3-cd)pireno	1,0	3,0
Benzo(g,h,i)pirileno	7,0	22,0
Benzo(a)pireno	9,0	3,0
Dibenzo(a,h)antraceno	3,0	10,0

ANEXO 34 – LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO EQUIPAMENTO DE *n*-ALCANOS NO SEDIMENTO

Composto	LD (ng g ⁻¹)	LQ (ng g ⁻¹)
C10	0,001	0,004
C11	0,006	0,019
C12	0,001	0,004
C13	0,00007	0,0002
C14	0,0006	0,002
C15	0,0005	0,002
C16	0,007	0,025
C17	0,013	0,043
C18	0,012	0,038
C19	0,003	0,011
C20	0,007	0,456
C21	0,003	0,011
C22	0,010	0,033
C23	0,008	0,028
C24	0,013	0,043
C25	0,008	0,027
C26	0,016	0,054
C27	0,027	0,091
C28	0,022	0,073
C29	0,081	0,269
C30	0,209	0,697

ANEXO 35 – LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO EQUIPAMENTO DE ESTERÓIS NO SEDIMENTO

Composto	LD (ng g ⁻¹)	LQ (ng g ⁻¹)
Coprostanol	0,277	0,922
Epicoprostanol	0,067	0,223
Colesterol	0,007	0,023
Colestanona	0,005	0,016
Estigmasterol	0,010	0,033
Sitoesterol	0,299	0,995

ANEXO 36 – ANÁLISE DE REDUNDÂNCIA (RDA)

A análise de redundância (RDA) é uma técnica de análise de gradiente direto que resume as relações lineares entre componentes de variáveis dependentes que são redundantes, ou seja, podem ser explicados por determinadas variáveis, com um conjunto de variáveis independentes. Para isso, a RDA estende à regressão linear múltipla, permitindo a regressão de múltiplas variáveis dependentes com múltiplas variáveis independentes. A matriz dos valores ajustados de todas as variáveis dependentes, ou resposta, gerada através da regressão linear múltipla está sujeita à análise de componentes principais (PCA). Assim, a RDA pode ser considerada uma versão restrita da PCA, em que os eixos canônicos também devem ser combinações lineares das variáveis independentes.

Na RDA a variância total do conjunto de dados, dividida em variâncias restritas e sem restrições, é um resultado padrão. Este resultado mostra quais variáveis dependentes foram correlacionadas com as variáveis independentes. Se a variância restrita for muito maior do que sua variância sem restrições, a análise sugere que grande parte da variação nos dados dependentes pode ser explicada por suas variáveis independentes. A RDA sumariza as variâncias restritas e não restritas em eixos, sendo que cada eixo possui um autovalor associado. Como a variância total da solução é equivalente à soma de todos os autovalores (restrita e não restrita), a proporção de variância explicada por cada eixo é simplesmente o quociente de um determinado autovalor com a variância total da solução. O valor de significância para a solução global de RDA e os eixos individuais da RDA podem ser determinados por permutação, sendo que esses valores devem ser tratados de forma semelhante aos da ANOVA.

Com relação à interpretação gráfica da análise, percebe-se que quando os ângulos entre os vetores que representam determinadas variáveis são próximo a 90° não há correlação entre as variáveis, enquanto ângulos próximos a 0° indicam alta correlação positiva e ângulos de 180° indicam alta correlação negativa. Com relação aos vetores, quanto maior seu comprimento, mais explicativa é a variável representada pelo mesmo.

BUTTIGIEG, P. L., RAMETTE, A. A Guide to Statistical Analysis in Microbial Ecology: a community-focused, living review of multivariate data analyses. **FEMS Microbiol Ecol.** v.90, p. 543–550, 2014.